

Chem.

252

mlt

Chem.
252 nl

Rau

(1)

DIE GRUNDLAGE
DER
MODERNEN CHEMIE.

EINE
HISTORISCH-PHILOSOPHISCHE ANALYSE

VON
ALBRECHT RAU.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1877.

ANKÜNDIGUNG.

Die Aufgabe der Naturforschung ist, das causale Verständniss der in ihr Gebiet fallenden Erscheinungen zu vermitteln; in ihren Theorien hat sie dann die festgestellten Thatsachen aus einer allgemeineren Naturkraft oder aus einer zu diesem Zwecke aufgestellten Hypothese nach den Grundsätzen der Logik zu entwickeln.

Der Verfasser behandelt in den ersten sechs Abschnitten vorwiegend die Theorien Dalton's und Berzelius'; er kommt zu dem Schlusse, dass in diesen der Aufgabe naturwissenschaftlicher Forschung Genüge geleistet ist.

In dem siebenten Abschnitte kommen die Substitutionserscheinungen zur Sprache, so wie sie Dumas durch seine Typentheorie erklärte. Es wird gezeigt, dass weder das sogenannte empirische Gesetz der Substitutionen ein den Thatsachen entsprechendes ist, noch dass sich aus der Typentheorie die Substitutionen erklären lassen.

Bei Abfassung seiner Schrift hat der Verfasser nicht nur den Mann vom Fache vor Augen gehabt, sondern auch den allgemein wissenschaftlich gebildeten Menschen, der sich mit den leitenden Ideen der beiden Richtungen der Chemie, der classischen und der modernen, bekannt zu machen wünscht.

DIE GRUNDLAGE
DER
MODERNEN CHEMIE.

MODERNEN CHEMIE.

DIE GRUNDLAGE

UND

C
DIE GRUNDLAGE

DER

MODERNEN CHEMIE.

EINE

HISTORISCH-PHILOSOPHISCHE ANALYSE

VON

ALBRECHT RAU.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1877.



Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache,
sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNISS.

I.

	Seite
Chemische Verwandtschaft nach Hippokrates und Boerhave . .	1
Verwandtschaftstafeln nach Bergmann	2
Verwandtschaftslehre nach Berthollet	3
Verwandtschaft und Cohäsion	4
Verwandtschaft und Elasticität	5
Berthollet und Proust	6
Berthollet's Bedeutung	7
Pfaundler	—
Bemerkungen	8

II.

Atome der Alten	12
Dalton's Atomtheorie	13
Constante und multiple Proportionen	15
Bemerkungen	—

III.

Galvani's Entdeckung	18
Deutung derselben durch Galvani und Volta	—
Die Zerlegung des Wassers durch Nicholson und Carlisle	19
Davy's elektrochemische Untersuchungen	20
Davy's elektrochemische Theorie	21
Schweigger's krystall-elektrische Theorie	—
Mängel derselben	22

IV.

	Seite
Ideen und Thatsachen, welche der Berzelius'schen elektrochemischen Theorie zu Grunde liegen	23
Elektrochemische Theorie	27
Spannungsreihe	30
Berzelius' wissenschaftlicher Charakter	31
Theorie der Säuren	32
Theorie der Basen	33
Theorie der Salze	—
Neutrale, saure und basische Salze	35
Berzelius und sein Antheil an der Entwicklung der Atomtheorie	36
Dumas' Angriffe in Bezug auf die Verdienste Berzelius' um Entwicklung der Atomtheorie	39
Der Ursprung des wissenschaftlichen Gewissens nach Zöllner . . .	41
Berzelius' Zeichensprache	43
Berzelius' Leistungen im Allgemeinen	44
Bemerkungen	46

V.

Elektrolytische Untersuchungen von Faraday	47
Faraday und die elektrochemische Theorie	49
Berzelius' Beurtheilung des Gesetzes der elektrolytischen Actionen	50
Das Gesetz der elektrolytischen Actionen vereinbar mit der elektrochemischen Theorie durch Anwendung der Theorie des flüssigen Aggregatzustandes nach Clausius	52
Elektrolytische Zerlegung der Salze der Berzelius'schen Auffassung widersprechend	53
Daniell's Wasserstoffsäuren-Theorie	54
Zu weit gehende Folgerungen	55
Bemerkungen	—

VI.

Lavoisier's Ansicht über die Natur der Säuren	56
Entdeckung des Chlors	—
Ansichten über die Natur desselben von Scheele, Gay-Lussac, Thenard und Davy	57
Berzelius' Widerspruch	58
Die conservative Richtung Berzelius', eine Frucht seiner philosophischen Denkungsart	—
Die Wasserstoffsäurentheorie von Davy	59
Die Wasserstoffsäurentheorie von Liebig	60

Inhaltsverzeichniss.

VII

	Seite
Aehnlichkeit gewisser organischer Säuren mit den Phosphorsäuren	62
Zusammensetzung des Schwefelcyankaliums	64
Analoge Zusammensetzung des cyansauren Kalis	65
Ist eine Ansicht wahr, weil sie zu Entdeckungen führen kann? . .	66
Der Mangel der Wasserstoffsäurentheorie	67
Kritik der Wasserstoffsäurentheorie durch Berzelius	68
Die moderne Wasserstoffsäurentheorie	70
Vergleich derselben mit der dualistischen	72
Eine Reaction, welche die Wasserstoffsäurentheorie nicht erklären kann	75
Die schwächste Seite der Wasserstoffsäurentheorie bildet ihre Nomen- clatur	76
Bemerkungen hierüber von v. Gorup-Besanez	77
Mercur- und Mercuri-, Ferro- und Ferrisalze	78

VII.

Rückblicke	80
Die Chemie als eine französische Wissenschaft	81
Dumas, der Gründer der modernen Chemie	82
Die „empirische Regel“ der Substitution enthält drei unbegründete Hypothesen	84
Dumas' Typentheorie	85
Der Typentheoretiker handelt wie ein Künstler	86
Dumas' Angriffe auf die elektrochemische Theorie Berzelius' . .	87
Nach Dumas führt die elektrochemische Theorie wie die der Typen ad absurdum	88
Beurtheilung der Typentheorie durch Liebig und durch Pelouze	89
Kritik der Typenlehre durch Berzelius	90
Die Typentheorie eine partielle Meinung	91
Der positive Punkt der Typentheorie beruht auf einem numerischen Verhältniss	92
Die Verbindung $\text{Cl}_4\text{Cl}_2\text{Cl}_6$ die letzte Consequenz der Typentheorie	93
Die Beseitigung der elektrochemischen Theorie durch die der Typen ist eine vermessene That	94
Mohr über den gegenwärtigen Zustand der Chemie	96
Gewicht, Form, Natur und Stellung der Molecüle	97
Dumas' wissenschaftlicher Charakter	98
Das Maass des Wesens ist auch das Maass des Verstandes	99
Berzelius erfährt bei den französischen Chemikern nur die halbe Schätzung	100
Die Theorie Dumas' logisch und sachlich widerlegt durch Ber- zelius	101
Kritik des Gesetzes der Substitutionen	102
Dumas trennte den Wasserstoff vom Sauerstoff durch Oxydation	103
De la Rive über den Werth chemischer Formeln	104

	Seite
Ueberführung des Alkohols in Essigsäure durch Oxydation	106
Die Formel des Zuckers nach der Aethertheorie, Willkür der Interpretation	107
Ueberführung des Alkohols in Essigäther mittelst Chlor	108
Der Vorthail der Theorien nach Dumas	109
Liebig's Urtheil über die Aethertheorie Dumas'	110
Schlussbemerkung	111
Bemerkungen	—

I.

Chemische Verwandtschaft, Ansichten hierüber von Hippokrates, Boerhave. Verwandtschaftstafeln von Stahel, St. F. Geoffroy, Bergman. Berthollet's Verwandtschaftslehre. Proust. Pfaundler. Bemerkungen.

Die Frage nach der Ursache der chemischen Vereinigung der Körper hat schon frühe den Geist der Naturforscher beschäftigt; die ersten Ansichten hierüber rühren von Hippokrates¹⁾ her, welcher den Satz aufstellte: Gleiches vereinige sich nur mit Gleichem²⁾.

Seine Zeitgenossen sowohl wie die Autoritäten folgender Jahrhunderte erkannten diesen Grundsatz an: in dem Gehalte eines gemeinsamen Principis suchte man die Ursache der Vereinigung verbindungsfähiger Stoffe, man nannte letztere verwandt und die Ursache ihrer Vereinigung war eben ihre Verwandtschaft oder, wie man es später auch bezeichnete, ihre Affinität³⁾.

Bis in das siebzehnte Jahrhundert erhielt sich diese Ansicht; erst Boerhave⁴⁾ erkannte und suchte durchzuführen, dass auch die Verbindung unähnlicher Körper als eine Folge ihrer Verwandtschaft aufzufassen sei. Boerhave verliess somit die seitherige, im Sinne des Wortes genommene Bedeutung und

legte so den Grund zu derjenigen Auffassung, welche wir heute mit dem Worte Verwandtschaft verbinden.

Nachdem man weiter erkannt hatte, dass die Verwandtschaft der verschiedenen Körper eine verschiedene sei, dass der eine Stoff mehr Neigung zeige, sich mit einem zweiten zu verbinden, als ein dritter, so lag der Gedanke nahe, die Reihenfolge zu bestimmen, in welcher ein Körper sich mit anderen verbinde. Dies geschah, nachdem bereits Glauber ⁵⁾ 1648, Boyle ⁶⁾ 1675, Majow ⁷⁾ 1679 dies ausgesprochen und versucht hatten, zuerst in ziemlich vollständiger Weise von Stahl ⁸⁾; derselbe bestimmte unter anderen eine Verwandtschaftsreihe des Schwefels in Bezug auf verschiedene Metalle; er fand, dass der Schwefel von Quecksilber durch Antimon, von Silber durch Blei, von Blei durch Kupfer, von Kupfer durch Eisen abgeschieden werde.

Im Jahre 1718 veröffentlichte St. F. Geoffroy ⁹⁾ in den Denkschriften der Pariser Akademie Verwandtschaftstafeln, tables des rapports ¹⁰⁾, deren Einrichtung längere Zeit beibehalten wurde; die Stoffe, deren Verwandtschaft zu einem dritten geprüft war, waren so geordnet, dass stets der nachfolgende eine geringere Verwandtschaft zu diesem zeigte, als der vorhergehende.

Eine wesentliche Verbesserung erfuhren diese Tafeln durch Bergman ¹¹⁾, welcher den Einfluss der Temperatur auf die Verwandtschaft in Berücksichtigung zog. Es geschah dies, wie es scheint, auf Anregung Baumé's ¹²⁾, welcher vorschlug, Verwandtschaftsreihen auf nassem und auf trockenem Wege zu unterscheiden; unter jenen verstand er die, welche Körper in Auflösung, also bei mittlerer Temperatur, und unter diesen die, welche sie bei erhöhter Temperatur, beim Schmelzen, zeigen.

Bergman stellte nach diesem Princip für 59 Stoffe solche Verwandtschaftstafeln auf. Diese Zusammenstellungen umfassten jedoch nur die Erscheinungen, welche als Wirkungen der einfachen Wahlverwandtschaft — *attractio electiva simplex*, wie sie Bergman bezeichnete — anzusehen sind. Derselbe unterschied ferner, nachdem bereits Glauber dies versucht hatte,

eine *attractio electiva duplex und multiplex*: die doppelte und mehrfache Wahlverwandtschaft ¹³⁾. Guyton de Morveau ¹⁴⁾ stellte auch die hierdurch bedingten Erscheinungen tabellarisch zusammen.

Die Ursache der Verwandtschaft war nach Bergman die allgemeine Schwerkraft; besonders modificirt war diese hier durch die verschiedene Gestalt und Stellung der kleinsten Theilchen. „Alle Körper haben Attraction zu einander, aber je zwei verschiedene Paare von Körpern äussern diese Attraction in verschiedener Stärke. Unter mehreren Materien wird also nur die eine oder die andere von einer gegebenen dritten Materie zur Verbindung angezogen werden, nämlich die, deren Atome mit den Atomen der dritten Materie durch den gegenseitigen Einfluss der Form und Stellung die grösste Attraction hervorbringen“ ¹⁵⁾. Die Grösse der Verwandtschaft zweier Substanzen ist aber unter denselben Umständen constant; deshalb glaubte auch Bergman, dass man die Erscheinungen der Verwandtschaft im Voraus bestimmen könne, wenn man die Attractionen der verschiedenen Körper ihrer Grösse nach kenne. Die Grösse der Verwandtschaft ist ferner unabhängig von der Menge der auf einander einwirkenden Substanzen; sie wird aber bestimmt durch die Menge, welche ein Körper zur Bildung einer Verbindung von einem anderen aufnimmt, in der Weise, dass je stärker die Verwandtschaft einer Materie ist, um so mehr von einer anderen Materie zu ihrer Sättigung erfordert werde.

Durch Aufstellung neuer und theilweise wesentlich anderer Gesichtspunkte erweiterte Claude Louis Berthollet ¹⁶⁾ die Verwandtschaftslehre. Er nahm mit Bergman an, dass die allgemeine Anziehungskraft die Ursache der chemischen Verbindungsfähigkeit sei, die in den kleinsten Theilen als Affinität wirke. Aus diesem Grundsatz aber schloss er, dass bei der chemischen Vereinigung auch die auf einander wirkenden Gewichtsmengen in Betracht zu ziehen seien. Der chemische Effect einer Substanz war ihm ein Product, bestimmt erstens durch die Affinität und zweitens durch die vorhandene Menge; dieses

Product oder diese Gesammtanziehungsgrösse nannte Berthollet die chemische Masse. Er kam so zu dem umgekehrten Resultate Bergman's; diesem war die chemische Affinität eine constante, durch die Natur der Stoffe bestimmte einfache Grösse; bei jenem war sie allerdings auch eine constante — in Beziehung auf das Endresultat, insofern eben stets Verbindungen erzeugt wurden —, aber zusammengesetzte Grösse, deren Factoren sich umgekehrt proportional verhalten. Ein Körper mit starken Affinitäten bewirke mit geringerer Menge denselben chemischen Effect, als ein anderer mit geringeren Affinitäten, aber entsprechend grösserer Menge. Es ist klar, dass Berthollet eine Verbindung der Körper nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsmengen mit seiner Grundvorstellung nicht vereinbaren konnte.

Einen weiteren, wesentlichen Einfluss auf das Entstehen einer Verbindung ersah Berthollet in physikalischen Bedingungen, in der Cohäsion und Elasticität. Unter Cohäsion verstand er das Bestreben in den festen Zustand überzugehen, und das Ausscheiden einer gelösten Substanz schrieb er diesem zu. Sind in einer wässerigen Lösung schwefelsaures Natron und salpetersaures Kali vorhanden und es scheidet sich nichts aus, so hat sich jede Säure mit jeder Basis verbunden und in der Lösung sind vier Salze vorhanden, nämlich schwefelsaures und salpetersaures Natron, schwefelsaures und salpetersaures Kali. Vereinigt man dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Natron und salpetersaurem Baryt, so findet eine solche Vertheilung nicht statt, weil der schwefelsaure Baryt wegen seiner Unlöslichkeit, eine Folge seiner Cohäsion, sich der chemischen Action entzieht¹⁷⁾. Die chemische Reaction ist hier also weniger eine Folge der grösseren Affinität der Schwefelsäure zum Baryt, sondern vielmehr eine Folge der Cohäsion des schwefelsauren Baryts.

Die hierher gehörenden Thatsachen, deren Verständniss Berthollet durch Aufstellung des Begriffes Cohäsion vermittelte, pflegen wir heute noch in derselben Weise zu deuten; in neueren Lehrbüchern werden sie häufig in folgender Regel zu-

sammengefasst: „Vermischt man die Lösungen zweier Salze, welche durch gegenseitigen Austausch ihrer Säuren und Basen ein unlösliches Salz bilden können, so findet die Zersetzung immer statt und das unlösliche Salz schlägt sich nieder“ ¹⁸⁾.

Findet bei gewöhnlicher Temperatur eine solche Zersetzung nicht statt, so kann man diese herbeiführen durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur, wenn nämlich dadurch ein Salz sich bilden kann, welches unter diesen Umständen schwerer löslich ist, als das andere mögliche.

Vermischt man z. B. eine Lösung von Chlorkalium mit einer Lösung von salpetersaurem Natron und verdampft die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur, so findet eine Umsetzung nicht statt und die beiden Salze krystallisiren einzeln und unverändert heraus, zuerst das Chlorkalium und dann das salpetersaure Natron. Verdampft man aber die Lösung kochend, so findet Umsetzung statt, weil die Löslichkeit des salpetersauren Kalis bedeutend dadurch erhöht wird, während die des Chlornatriums sich nicht oder nur unbedeutend erhöht.

Unter Elasticität versteht Berthollet das Bestreben der Körper Gasform anzunehmen. Wirken Schwefelsäure und Essigsäure auf Kali im Ueberschusse ein, so bilden sich im Verhältniss der chemischen Massen (Affinität mal Gewichtsmenge) beider Säuren essigsaures und schwefelsaures Kali, freie Essigsäure und freie Schwefelsäure; erhitzt man, so entweicht ein entsprechender Theil der Essigsäure gasförmig, sie wird dadurch ihrer Wirkungsfähigkeit beraubt und es bildet sich eine entsprechend grössere Menge schwefelsaures Kali. Durch Erhitzung kann sämtliche freie Essigsäure ausgetrieben werden, so dass nur noch neutrales essigsaures und neutrales schwefelsaures Kali vorhanden ist. Wenn durch Schwefelsäure das kohlen-saure Kali vollständig zerlegt wird, so liegt dies wiederum zum grossen Theil in der Elasticität der Kohlensäure, welche gasförmig entweichend der chemischen Action entzogen wird ¹⁹⁾.

Erhitzt man zwei Salze, aus welchen durch Austausch der Säure ein neues und flüchtigeres Salz entstehen kann, so findet die Bildung dieses letzteren stets statt. Chlorammonium

mit kohlensaurem Kalk erhitzt hat die Bildung von Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak zur Folge, weil letzteres flüchtiger ist, als die beiden anderen Salze. Vereinigt man aber Lösungen von Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak, so findet eine rückwärts gehende Zersetzung statt; es bildet sich unlöslicher kohlensaurer Kalk, der sich niederschlägt, und Chlorammonium, welches gelöst bleibt ²⁰⁾. Erstere Umsetzung ist eine Folge der Elasticität, letztere eine der Cohäsion; das causale Verständniss beider Reactionen erscheint durch diese Begriffe genügend vermittelt.

Constante Zusammensetzungsverhältnisse konnte Berthollet, wie schon aus dem Begriffe, den er für chemische Masse aufstellte, hervorgeht, nicht annehmen; wenn er sie annimmt, so geschieht dies aus rein äusserlichen Gründen, das heisst nicht aus solchen, welche auf dem Boden seiner Theorie erwachsen sind. Es kann deshalb auch nicht Erstaunen erregen, wenn er solche auch bei den Sauerstoffverbindungen nicht anerkennt. So war er der Ansicht, dass zwischen Eisen und Sauerstoff innerhalb einer Grenze für Sauerstoff und einer solchen für Eisen alle möglichen Verbindungsverhältnisse statthaben können. „Um die Elasticität einer gewissen Menge Sauerstoff zu überwinden, bedürfe es der Einwirkung eines gewissen Gewichtes Eisens als eines Minimums; um die Cohäsion einer gewissen Menge Eisen aufzuheben, bedürfe es der Einwirkung einer gewissen Menge Sauerstoffs als eines Minimums; zwischen diesen Grenzverhältnissen können sich nach Berthollet Eisen und Sauerstoff in jedem Verhältniss zu einer gleichartigen Substanz vereinigen“ ²¹⁾.

Diese letzten Folgerungen verwickelten Berthollet in jenen denkwürdigen Streit mit Proust ²²⁾, der während acht Jahre sich hinzog, und von ersterem mit Aufwand seines ganzen Scharfsinnes geführt wurde, während letzterer durch sorgfältig angestellte Analysen überzeugte ²³⁾.

Während so Berthollet in dem Streite mit Proust, wo es sich lediglich um die Frage handelte, ob in chemischen Verbindungen die zusammensetzenden Körper innerhalb gewisser Grenzen in beliebigen Verhältnissen oder ob dieselben nur in

ganz bestimmten, sich sprungweise ändernden vorhanden seien, unterlag, so steht doch das, was er für die Begründung einer chemischen Statik that, noch heute unerreicht da. Es sind von Berthollet ausgesprochene und durch seine Begriffe von Elasticität und Cohäsion dem Verständniss näher gerückte Sätze, deren wir uns heute noch bedienen, um die Darstellung von Verbindungen durch einfache und doppelte Wahlverwandtschaft auszudrücken.

Die idealen Ziele, welche Berthollet der Chemie gestellt hat, haben den beredtesten Ausdruck, die schönste Anerkennung in folgenden Worten Lothar Meyer's gefunden: „Wenn es die Aufgabe aller Naturwissenschaft ist, den ursächlichen Zusammenhang der Dinge so zu erforschen, dass wir für jeden möglichen Fall die eintretenden Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im Voraus bestimmen können, so ist das von Berthollet gesteckte Ziel auch für die Chemie sicherlich der Gipfelpunkt, auf welchen in letzter Linie alles Streben gerichtet sein muss. Es bleibt dieses Ziel unverrückt dasselbe, auch wenn die Annahme Berthollet's, dass Affinität und Gravitation derselben Ursache entsprängen, nicht gerechtfertigt sein sollte. Wollen wir die chemischen Erscheinungen nicht als Wirkungen des blinden Zufalles betrachten, so müssen wir zugestehen, dass auch sie den allgemeinen Grundsätzen der Mechanik, den Gesetzen des Gleichgewichtes und der Bewegung, unterworfen sind, und dass „die Curve, welche ein einziges Atom beschreibt, ebenso fest bestimmt ist, wie die Bahn eines Planeten, dass zwischen beiden kein anderer Unterschied besteht, als der, welchen unsere Unwissenheit hineinträgt.“ Das höchste und letzte Ziel aller chemischen Forschung muss daher die Entwicklung der chemischen Statik und Mechanik sein, der Lehre vom Gleichgewicht der chemischen Kräfte und der Bewegung der Materie unter ihrem Einfluss“²⁴⁾.

In neuester Zeit hat man versucht ein Verständniss der chemischen Processe durch Anwendung bestimmter Sätze aus der mechanischen Wärmetheorie zu gewinnen. Es sei mir gestattet, hier namentlich auf die Arbeiten Pfaundler's auf-

merksam machen zu dürfen, welche in besonders anziehender und geistvoller Weise dies anstreben. Es ist diesen Ideen ohne Zweifel eine grosse Zukunft beschieden ²⁵⁾).

¹⁾ Hippokrates, geb. 460 v. Chr., berühmtester Arzt des Alterthums.

²⁾ H. Kopp, Geschichte der Chemie II. Bd., S. 286 u. f.

³⁾ Die Bezeichnung Affinität soll nach Manchen von Barchusen (1666 bis 1732) in die Wissenschaft eingeführt worden sein. Kopp bestätigt, dass schon in den Schriften von Albertus Magnus, der vierhundert Jahre vor Barchusen lebte, dieselbe gebraucht werde. L. c. S. 287.

⁴⁾ Boerhave, geb. 1668 zu Voorhout bei Leyden, gest. 1738 als Professor der Chemie, Botanik und Medicin an der Universität Leyden. Sein Hauptwerk, die *Elementa chemiae*, enthält eine systematisch geordnete Uebersicht des ganzen chemischen Wissens der damaligen Zeit. Dazu war noch Boerhave ein berühmter Arzt und Lehrer, um dessen Lehrstuhl sich Jünger der Medicin aus allen Ländern Europas versammelten. H. Kopp, l. c. I. Bd., S. 197.

⁵⁾ Glauber, Johann Rudolph, geb. zu Karlstadt in Franken 1604, lebte an verschiedenen Orten in Deutschland, zog dann nach Holland, wo er 1668 zu Amsterdam starb. Er machte eine grosse Zahl wichtiger Entdeckungen, lehrte die Darstellung zahlreicher neuer und die Reinigung verschiedener älterer Präparate; in dem Glaubersalz, *sal mirabile Glauberi*, ist sein Name bis auf die Gegenwart übergegangen; er bekundete bei allen seinen Arbeiten ein scharfes Beobachtungstalent, war aber sonst in allen Vorurtheilen seiner Zeit befangen, glaubte an die Alchemie in ihrem ganzen Umfange und gehörte der von Paracelsus inauguirten Richtung, der Jatrochemie, an, dessen ungestümen Hass gegen alle Aerzte der älteren Richtung er theilte. H. Kopp, Geschichte der Chemie I, S. 129.

Man scheint es in der Neuzeit vollständig vergessen zu haben, dass geniale Entdeckungsgabe und hohe technische Fertigkeit nicht immer mit einem geläuterten wissenschaftlichen Sinne verbunden sind. Es ist vielleicht nicht überflüssig daran zu erinnern, dass die Vergangenheit zahlreiche Beispiele hiervon aufzuweisen hat und dass unsere Gegenwart auch nicht Mangel daran leidet.

⁶⁾ Boyle, Robert, geb. 1627 zu Youghall in Irland. „Der erste Chemiker, dessen Bemühungen in der Chemie zunächst nur in dem edlen Triebe, die Natur zu erforschen, angestellt sind. Nicht das Gelüsten nach dem Stein der Weisen, nicht die Absicht, die Chemie nur als Hilfsmittel für eine andere anerkannte Wissenschaft zu benutzen, leitete seine Forschungen, sondern lauterer Streben nach Wahrheit, nach Einsicht in das, was die Natur dem fleissigen Forscher aufschliesst.“ Er fand das Gesetz, welches bei uns als das Mariotte's bezeichnet wird; die Corpusculartheorie hatte durch ihn schon einen hohen Grad von Ausbildung erreicht;

er definirte zuerst die Säuren und Basen in Bezug auf die Veränderung der Pflanzenfarben. Bis zu Boyle kannte man nur eine Analyse auf trockenem Wege; er machte zuerst Prüfungen auf nassem Wege. Obwohl Gegner der Jatrochemie, empfahl er doch die Anwendung chemischer Präparate als Heilmittel und suchte sich über die Wirksamkeit dieser zu unterrichten. Seine Schriften wurden in den verschiedensten Ländern gelesen und zu wiederholten Malen aufgelegt; sie erschienen in englischer und lateinischer Sprache. „Seinem Leben, welches nur eine zusammenhängende Reihe edler und die Wissenschaft fördernder Handlungen gewesen war, machte der Tod 1691 ein Ende.“ H. Kopp, l. c. S. 163 bis 172.

7) Majow, John, 1645 in der Grafschaft Cornwall geboren, studirte zuerst die Rechte, dann Medicin und starb 1679 als praktischer Arzt in Bath. Als das die Verbrennung Bedingende nahm er einen *spiritus nitro-aëreus* an; die Brennbarkeit beruhe auf einem Gehalt an schwefligen Theilchen. H. Kopp III, S. 134.

8) Stahl, Georg Ernst, geb. 1660 zu Ansbach, studirte zu Jena Arzneiwissenschaften; nach der Errichtung der Universität zu Halle dahin berufen, lehrte er dort 22 Jahre mit dem grössten Beifalle diese Wissenschaft; im Jahre 1716 folgte er einem Rufe nach Berlin als königlicher Leibarzt und starb dort 1734. H. Kopp I, S. 187. Stahl fasste die Beobachtungen und Theorien, welche bis zu seiner Zeit über Verbrennungserscheinungen bekannt waren, zusammen und suchte sie mittelst seiner Phlogistontheorie zu erklären. Er hielt an der von früher Zeit herrührenden Vorstellung fest, dass eine hervorragende chemische Eigenschaft eines Körpers auf einem Gehalt an einem bestimmten Bestandtheil beruhe. Da beim Verbrennen des Schwefels Vitriolsäure entsteht, so schloss er, dass der Schwefel aus Vitriolsäure und dem Brennbaren bestehe; dass ferner das Brennbare im Schwefel identisch sei mit dem Brennbaren in der Kohle glaubte Stahl durch Reduction des schwefelsauren Salzes mittelst Kohle nachgewiesen zu haben; beim Glühen vereinige sich das Brennbare in der Kohle mit der Vitriolsäure und es entsteht wieder Schwefel, der in der gebildeten Schwefelleber mittelst Säuren nachgewiesen werden kann. Diese Anschauung wird auf alle brennbaren Körper übertragen; alle enthalten dasselbe brennbare Princip, welches Stahl als Phlogiston bezeichnete: dieses Phlogiston verbindet sich bei allen Reductionsprocessen mit dem Körper, bei allen Oxydationsprocessen tritt es aus demselben aus.

In hohem Grade wahrheitsliebend verschmähte es Stahl sich mit fremden Federn zu schmücken; selbst seine Phlogistontheorie, die doch sein eigenstes Werk war, schrieb er zum grossen Theile seinem verehrten Lehrer Becher zu. *Becheriana sunt, quae profero* pflegte er bescheiden zu sagen. Es ist nie vorgekommen, dass von Stahl die Priorität einer Entdeckung oder Behauptung reclamirt worden ist.

9) Geoffroy, Stephan Franz, geb. 1672 zu Paris, anfänglich Pharmaceut, dann Doctor Medicinae, wurde er 1707 zum Professor der Chemie an dem Jardin des plantes, 1709 am Collège royal ernannt; er gehörte im

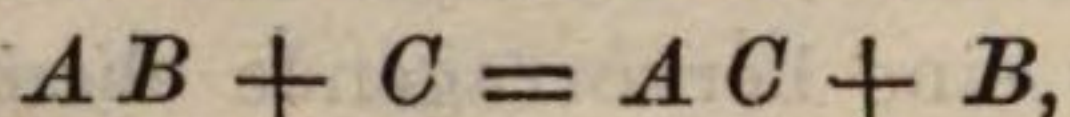
Wesentlichen der Stahl'schen Theorie in Bezug auf Verbrennungserscheinungen an. H. Kopp l. c. I, S. 214.

¹⁰⁾ Der Einführung des Wortes Verwandtschaft oder Affinität wideretzten sich namentlich die Physiker der damaligen Zeit, weil sie darin die Anerkennung einer neuen *vis occulta* fürchteten. Deshalb bezeichnete Geoffroy seine Verwandtschaftstafeln als *tables des rapports*. H. Kopp II, S. 290. Die moderne Chemie hat diese Aengstlichkeit zu einem guten Stück wieder überwunden.

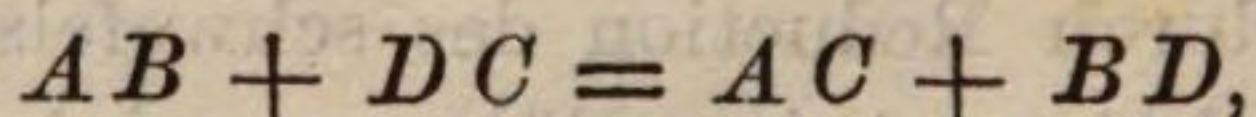
¹¹⁾ Bergman, Torbern Olof, geb. 1735 in Katharinberg, studirte, seiner Neigung folgend, Naturwissenschaften und Mathematik auf der Universität zu Upsala; zuerst 1761 zum Professor der Mathematik ernannt, erhielt er 1767 an genannter Universität die Professur der Chemie. Neben der Ausbildung der Verwandtschaftslehre hat er sich namentlich grosse Verdienste in der Förderung der analytischen Chemie erworben; er war ein Anhänger der Phlogistontheorie, obwohl ihm Thatsachen bekannt waren, die mit derselben unvereinbar sind.

¹²⁾ Baumé, Antoine, geb. 1728 zu Senlis, Apotheker in Paris und Professor der Chemie am Collège de Pharmacie; schrieb *Elémens de pharmacie théoretique et pratique* neben verschiedenen anderen kleineren Abhandlungen; durch sein Aräometer ist sein Name noch der Gegenwart im Gedächtniss.

¹³⁾ Man unterscheidet namentlich drei Formen der Wahlverwandtschaft: 1) einfache, 2) doppelte, 3) prädisponirende Wahlverwandtschaft; die einfache lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



d. h. die Verbindung AB wird durch den Körper C (Element oder Verbindung) in der Weise zersetzt, dass sich AC bildet und B in Freiheit gesetzt wird. Die doppelte Wahlverwandtschaft kann ausgedrückt werden durch



d. h. die Verbindungen AB und DC zersetzen sich gegenseitig unter Austausch der Bestandtheile C und B . Die prädisponirende Verwandtschaft, früher angenommen z. B. bei Zersetzung des Wassers mittelst Zink unter Mitwirkung von Schwefelsäure, wird von der modernen Chemie geleugnet, indem sie in den dahin gehörenden Fällen meist nur Substitutionen innerhalb des Molecüles sieht.

¹⁴⁾ Louis Bernard Guyton de Morveau, geb. 1737 zu Dijon, studirte die Rechte und wurde durch einen eigenthümlichen Zufall veranlasst, sich Kenntnisse in der Chemie zu erwerben; er gab später, um sich letzterer Wissenschaft ganz widmen zu können, die juristische Laufbahn auf. Er war unter den ersten, welche die Theorie Lavoisier's über Verbrennung annahmen. Von seinen Verdiensten sind namentlich seine Bemühungen für die Einführung einer rationellen Nomenclatur der Chemie hervorzuheben. Er starb 1816. H. Kopp l. c. I, S. 317.

¹⁵⁾ H. Kopp l. c. II, S. 312.

¹⁶⁾ Berthollet, Claude Louis, Graf, geb. 1748 in Savoyen, gest. 1822 in Arcueil bei Paris; einer der berühmtesten Chemiker der damaligen Zeit; heute noch unerreicht durch seinen *Essai de statique chimique*, 2 vol. Paris 1803, welcher auch in das Deutsche übersetzt worden ist. H. Kopp l. c. I, S. 329 bis 339.

¹⁷⁾ Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie 3. Aufl., I, S. 667.

¹⁸⁾ Regnault-Strecker, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie 6. Aufl., S. 331.

¹⁹⁾ Graham-Otto l. c. S. 667.

²⁰⁾ Regnault-Strecker l. c. S. 331.

²¹⁾ Graham-Otto l. c. S. 670.

²²⁾ Proust, Joseph Louis, geb. 1755 zu Angers; Apotheker, dann Professor der Chemie an der Artillerieschule zu Segovia, später zu Salamanca und schliesslich zu Madrid. Der spanisch-französische Krieg machte seinen Aufenthalt in Spanien unmöglich; Proust musste fliehen und wurde dadurch in Dürftigkeit versetzt, bis er 1816 zum Mitglied der Pariser Akademie ernannt wurde; das hierdurch erhaltene Einkommen wurde noch durch eine Pension vergrössert, welche ihm Ludwig XVIII. gewährte. Von seinen Untersuchungen haben diejenigen vorzügliche Wichtigkeit, durch welche er die constante Zusammensetzung der Verbindungen gegen Berthollet bewiess. H. Kopp l. c. I, S. 357.

²³⁾ Näheres über diesen wichtigen Streit s. H. Kopp, Geschichte der Chemie II, S. 368 und 369; H. Kopp, Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit S. 234 bis 245; Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie S. 43 bis 48.

²⁴⁾ Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie S. 2.

²⁵⁾ Pfaundler, Beiträge zur chemischen Statik. Pogg. Ann. CXXXI, 60. Der „Kampf ums Dasein“ unter den Molecülen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik Pogg. Ann. Jubelband CLXXXII; Chemisches Centralbl. f. 1874, S. 248.

II.

Atome der Alten, Atomtheorie Dalton's. „Constante“ und „multiple“
Proportionen.

Der Begriff Atom wurde von den griechischen Philosophen Leukippos, Demokritos und Epikur aufgestellt und begründet. Die Atome sind kleinste, starre, harte, untheilbare, undurchdringliche Körperchen, aus welchen die Materie sich aufbaut; aus denselben sollten sich nicht allein alle körperlichen, sondern auch alle geistigen Erscheinungen ableiten. Die Atome waren also ursprünglich die Voraussetzungen einer materialistischen Weltanschauung.

Die Idee der Atome ist indess seit dieser Zeit in den Vorstellungen der Philosophen und Naturforscher lebendig geblieben. Von den Chemikern erwähnen zuerst die Atome van Hellmont (geb. 1577, gest. 1644) und Robert Boyle, letzterer legt den Atomen Schwere bei und unterscheidet auf Grund der Vorstellung davon Körper der ersten, der zweiten u. s. w. Ordnung. Higgins, Professor der Chemie und Mineralogie zu Dublin, spricht in einem 1789 erschienenen Werke die Idee aus, dass die Körper aus Partikeln oder Atomen zusammengesetzt seien. So bringe ein neues Atom Sauerstoff, wenn es einem Oxyde, d. h. einem aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Radical zusammengesetzten Körper noch hinzugefügt wird, eine neue Oxydationsstufe hervor. Indessen verfolgte Higgins diese

Idee nicht weiter und versuchte auch nicht analytische Belege hierfür beizubringen.

Erst Dalton ¹⁾ fasste die zerstreut liegenden Ideen zusammen und legte sie in seinem berühmten Werke: *New system of chemical Philosophy* nieder, welches in den Jahren 1808 bis 1810 erschien. Er war der erste, welcher mit dem Begriff Atom zugleich die Vorstellung von einem bestimmten Gewichte derselben verbunden und welcher den Weg angegeben hat, letzteres relativ zu bestimmen.

„Die chemische Analysis und Synthesis,“ sagt Dalton, „gehen nicht weiter als auf die Trennung eines Theilchens von dem anderen und auf ihre Wiedervereinigung. Nun liegt aber eine neue Schöpfung oder Zerstörung der Materie ausserhalb der Grenzen chemischer Wirksamkeit. Wir könnten ebensowohl versuchen, einen neuen Planeten in das Sonnensystem einzuführen oder einen schon vorhandenen zu vernichten, als das Theilchen Wasserstoff zu schaffen oder zu zerstören. Alle Veränderungen, welche wir hervorzubringen im Stande sind, beschränken sich darauf, Theilchen, welche sich im Zustande der Cohäsion oder der chemischen Verbindung befinden, zu trennen, und solche zu verbinden, welche vorher entfernt von einander waren. Mit Recht hat man bei allen chemischen Untersuchungen es als einen wichtigen Gegenstand angesehen, das relative Gewicht der einfachen Körper, welche einen zusammengesetzten bilden, auszumitteln. Allein unglücklicher Weise endigte sich die Untersuchung hier; obgleich man aus den relativen Gewichten in der Masse die relativen Gewichte der letzten Theilchen oder Atome hätte schliessen können, woraus sich ihre Anzahl und Gewicht in verschiedenen anderen Zusammensetzungen würde ergeben haben, um künftige Untersuchungen zu unterstützen und zu leiten und ihre Resultate zu berichtigen.“

„Nun ist es eine der Hauptrücksichten dieses Werkes zu zeigen, wie wichtig und vortheilhaft es sei, auszumitteln: die relativen Gewichte der letzten Theilchen, sowohl der einfachen als zusammengesetzten Körper; die Anzahl

der einfachen, elementarischen Theilchen, welche ein zusammengesetztes Theilchen bilden, und die Anzahl von weniger zusammengesetzten Theilchen, welche in die Bildung eines mehr zusammengesetzten Theilchens eingehen. Wenn zwei Körper wie *A* und *B* geneigt sind, sich chemisch zu verbinden, so ist Folgendes die Ordnung, in welcher die Verbindungen stattfinden können, wo mit der einfachsten der Anfang gemacht wurde, nämlich:

	Verbindung
Ein Atom von <i>A</i> + 1 Atom von <i>B</i> = 1 Atom von <i>C</i> ,	zweifache
Ein Atom „ <i>A</i> + 2 Atome „ <i>B</i> = 1 Atom „ <i>D</i> ,	dreifache
Zwei Atome „ <i>A</i> + 1 Atom „ <i>B</i> = 1 Atom „ <i>E</i> ,	dreifache
Ein Atom „ <i>A</i> + 3 Atome „ <i>B</i> = 1 Atom „ <i>F</i> ,	vierfache
Drei Atome „ <i>A</i> + 1 Atom „ <i>B</i> = 1 Atom „ <i>G</i> ,	vierfache
u. s. w.	u. s. w.

„Folgende allgemeine Regeln können als Richtschnur für alle unsere Untersuchungen in Hinsicht der chemischen Synthesis angenommen werden. Erstens: Wenn nur eine Verbindung aus zwei Körpern erhalten werden kann, so muss man vermuthen, dass dieselbe eine zweifache sei, es sei denn, dass sich eine Ursache zur Annahme des Gegentheiles vorfindet. Zweitens werden zwei Verbindungen bemerkt, so muss man vermuthen, dass es eine zweifache und dreifache sei. Drittens werden drei Verbindungen erhalten, so kann man erwarten, dass die eine eine zweifache, die beiden anderen dreifache Verbindungen sein werden u. s. w.“²⁾

Aufgabe und Zweck jeder naturwissenschaftlichen Theorie ist, eine Reihe von Naturerscheinungen oder beobachteten Regelmässigkeiten mit einer allgemeinen Naturkraft oder einem zu diesem Zweck aufgestellten Grundsatz so in Verbindung zu setzen, dass dieselben mit der Nothwendigkeit eines logischen Schlusses daraus folgen.

Dieser Aufgabe genügt die Dalton'sche Atomtheorie vollkommen, wenn man sich nur klar bewusst ist, was sie erklären soll, nämlich: warum die Körper, welche in Verbindungen ein-

gehen, immer mit demselben Gewichtsverhältniss oder mit einem Vielfachen davon vorhanden sind. Zu diesem Zwecke wird nun angenommen: Verbindungen entstehen durch Aneinanderlagerung von Atomen; diese sind die letzten untheilbaren, unzerstörbaren und mit einem bestimmten Gewicht begabten Theilchen der Materie.

Die Unterscheidungen zwischen einem „Gesetz der constanten Proportionen“ und einem solchen der multiplen sind der Atomtheorie ganz fremd. Wenn der Körper *A* und *B* sich nur in einem Verhältniss verbindet, in welchem sich die Anzahl der Atome verhält wie 1 : 1, z. B. Chlorwasserstoff, HCl , so soll dies nach dem „Gesetz der constanten Proportionen“ geschehen. Vereinigen sich aber die Körper in mehreren Verhältnissen, so dass z. B. die Atomgewichte sich verhalten wie 2 : 3, so soll dies nach dem „Gesetz der multiplen Proportionen“ erfolgen.

Diese Unterscheidung wurde wahrscheinlich zu der Zeit gemacht, wo man die Atomtheorie ihrem ganzen Inhalte nach fallen liess, wo man damit umging, den Begriff Atom als einen hypothetischen³⁾ aus der Wissenschaft ganz zu verbannen und in welcher man sich nur an den Aequivalentbegriff als einen von jeder Hypothese freien zu halten versuchte.

Dalton bedurfte dieser Distinction nicht; denn beide Gesetze sind enthalten in der Hypothese: dass die Verbindung erfolgt durch Vereinigung der Atome, woraus sich dann zwei Fälle ergeben: 1) es vereinigt sich je ein Atom eines Körpers mit je einem Atom eines anderen; 2) es vereinigen sich je ein Atom oder mehrere des einen mit mehreren eines anderen Körpers.

Die Unterscheidung von constanten und multiplen Verhältnissen hat zu einem in neuester Zeit entstandenen Missverständniss der Atomtheorie geführt, auf welches später zurückzukommen sein wird. Hier ist zu betonen, dass beide Verhältnisse mit gleicher Nothwendigkeit aus der Atomtheorie folgen und letztere eine Erklärung beider in sich schliesst.

¹⁾ John Dalton, geb. 1766 in Eaglesfield in Cumberland, Sohn eines armen Wollenwebers, war schon in seinem fünfzehnten Lebensjahre Hilfs-

lehrer an einer Elementarschule, wurde 1793 Lehrer der Mathematik und Physik am New College zu Manchester, von wo aus er in verschiedenen Städten Englands, namentlich in London, Leeds, Birmingham und Glasgow, Vorlesungen über Chemie hielt. 1817 wurde er Präsident der Literary and Philosophical Society zu Manchester, 1822 Mitglied der Royal Society zu London, er starb 1844 zu Manchester. „Fern von jener so häufigen Sucht, für bedeutende wissenschaftliche Verdienste auch glänzende äussere Verhältnisse als Belohnung in Anspruch zu nehmen, oder Erweiterungen in der wissenschaftlichen Erkenntniss zunächst in ihren Anwendungen zu verwerthen, um sich eine angenehmere persönliche Lage zu verschaffen, zeigte Dalton in seiner Anspruchslosigkeit, was Reichtum betrifft, jenen echten, jetzt so seltenen, philosophischen Geist, der in der Erforschung der Wahrheit eine so grossartige Belohnung findet, dass er daneben die vergänglichen Zeichen von Anerkennung der Menschen gering achtet.“ H. Kopp, Geschichte der Chemie I, S. 364. Die bedeutendste Leistung Dalton's war die Aufstellung der atomistischen Theorie.

2) Ein neues System des chemischen Theiles der Naturwissenschaft von John Dalton. Aus dem Englischen übersetzt von Friedrich Wolf. Berlin 1812.

3) H. Kopp: Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit S. 438. Dr. A. Ladenburg: Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie etc. S. 112.

III.

Entwicklung der elektrochemischen Theorien. Galvani's Entdeckung. Deutung derselben durch ihn und Volta. Zerlegung des Wassers durch Nicholson und Carlisle. Davy's elektrochemische Entdeckungen. Elektrochemische Theorie Davy's. Mangel derselben. Elektrochemische Theorie von Schweigger.

Die Atomtheorie berührt nur das Quantitative in den Verbindungserscheinungen; sie giebt, vollständig genügend, eine Erklärung davon, dass sich die Körper immer nur in ganz bestimmten Gewichtsmengen oder in Vielfachen von diesen vereinigen; das Qualitative in den Verbindungserscheinungen, die Ursache der Verbindung überhaupt zu erklären, liegt ausserhalb ihres Zweckes. Die Berthollet'sche Theorie, welche vorzüglich diese Seite der Verwandtschaftserscheinungen aufzuklären bemüht war, durfte für lange Zeit als vollständig widerlegt betrachtet werden, nachdem es sich als unmöglich herausgestellt hatte, die quantitative Seite der Verbindungen mit ihrer Grundlage zu vereinbaren.

Ueberhaupt war der Einfluss der Dalton'schen Ideen ein so tief gehender, dass mehrere Jahrzehnte das Bestreben dahin ging, die Chemie ausschliesslich in der Richtung der atomistischen Betrachtungsweise auszubilden. Und wenn doch wieder auf der anderen Seite versucht wurde, auch über die Art und den Grund der Verbindung sich Rechenschaft abzulegen, so war es zunächst eine Entdeckung, welche auf dem Gebiete der Physik gemacht wurde und die in fruchtbringendster Weise auch in der Chemie Anwendung finden sollte.

Im Jahre 1790 entdeckte Galvani, Professor der Anatomie zu Bologna, dass präparirte Froschschenkel so oft in Zuckung geriethen, als aus dem Conductor einer in der Nähe befindlichen Elektrisirmaschine Funken gezogen wurden. Galvani, weit entfernt hier eine Erscheinung des Rückschlages zu erkennen, glaubte, dass hier eine Einwirkung der Reibungselektricität auf die von ihm angenommene thierische statthabe. Um nun zu untersuchen, ob die atmosphärische Elektricität in derselben Weise auf die thierische einwirke, hing Galvani solche Froschpräparate mittelst eines kupfernen Hakens an das eiserne Gitter seines Gartens. So lange die Froschschenkel freihingen, zeigten sich keine Zuckungen, sowie aber dieselben das Eisen berührten, traten letztere ein. Da der Versuch im Zimmer unter denselben Umständen wiederholt dieselben Erscheinungen darbot, so war ein Einfluss der atmosphärischen Elektricität ausgeschlossen. Galvani aber ersah in diesem Experiment eine Bestätigung seiner Ansicht über die Vertheilung der thierischen Elektricität in den Muskeln.

Der Hauptsitz der thierischen Elektricität sind gemäss dieser die Muskeln; jede Muskelfiber stelle eine kleine Leydner Flasche dar, ihr Inneres ist $+$, ihre Oberfläche $-$ elektrisch. Der ganze Muskel ist eine Batterie von Leydner Flaschen. Der Nerv versieht die Stelle des Conductors. Muskelbewegungen entstehen durch eine Ausgleichung der inneren und äusseren Elektricität des Muskels mittelst der Nerven. Die Ausgleichung der Elektricitäten im Froschschenkelpräparate wird durch Ansetzung eines metallischen Bogens befördert.

Alexander Volta, der diese Versuche mit der grössten Sorgfalt wiederholte, kam zu einer ganz anderen Auffassung; er fand, dass die Zuckungen nur dann mit Sicherheit zu erwarten seien, wenn die Nerven und Muskeln verbindende Metallleitung aus zwei verschiedenen Metallen bestehe; er schloss daraus, dass durch die Berührung heterogener Metalle Elektricität erregt werde, die beim Ausgleichen die Zuckungen des Froschpräparates veranlasse, welches in diesem Falle nur als ein empfindliches Elektroskop zu betrachten sei.

Der hierüber sich zwischen Galvani und Volta erhebende Streit endete schliesslich mit der Anerkennung der Auffassung Volta's, nachdem dieser durch seine bekannten Fundamentalversuche den Beweis geliefert hatte, dass überhaupt bei der Berührung zweier verschiedener Metalle Elektricität entwickelt werde.

Durch die Entdeckung der nach ihm benannten Säule setzte Volta dann die Physiker und Chemiker in Stand, die verstärkten Wirkungen dieser Elektricität beobachten zu können. Volta machte hiervon in einem Briefe an J. Banks vom 20. März 1800 die erste Mittheilung; am 30. April desselben Jahres machten W. Nicholson und Carlisle bereits die denkwürdige Beobachtung, dass bei der Entladung der Säule durch das Wasser dasselbe in seine gasförmigen Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt werde. Ausgedehnter waren die Beobachtungen, welche Berzelius und Hisinger 1803 veröffentlichten. Dieselben setzten elf verschiedene Salze den Wirkungen des galvanischen Stromes aus und fanden, dass bei der Entladung desselben durch Salzlösungen eine Trennung der Bestandtheile in der Weise eintritt, dass sich an dem negativen Pole die Alkalien und Erden, an dem positiven Säuren und der Sauerstoff sich ansammeln und ausscheiden. Die Vorstellung, welche sich beide damals von diesem Vorgange machten, war eine ziemlich unklare: sie meinten, dass die einen Bestandtheile eine Attraction, die anderen eine Repulsion durch den elektrischen Strom erlitten.

Einige Jahre später beschäftigte sich Davy mit den durch den elektrischen Strom hervorgerufenen Zersetzungen; er schien hierzu zunächst durch die merkwürdigen Angaben veranlasst worden zu sein, welche über die Entstehung ganz neuer Körper unter dem Einfluss des galvanischen Stromes in Flüssigkeiten berichteten, die hiervon nichts enthielten. Davy berichtigte nicht allein diese falschen Angaben¹⁾, indem er die Ursache derselben erkannte und nachwies, sondern er machte auch mittelst dieses Agens Entdeckungen, die zu den denkwürdigsten gehören, welche die Geschichte der Chemie aufzuweisen hat.

Unter den 33 Elementen, welche Lavoisier aufführte, be-

finden sich auch Kalk, Magnesia und Baryt. Lavoisier war auf Grund von Analogien der Ansicht, dass diese Erden die Oxyde unbekannter Metalle seien. Von den fixen Alkalien, Kali und Natron, dagegen nahm er an, dass sie als wesentlichen Bestandtheil Stickstoff enthielten; er folgerte dies aus Entdeckungen, welche Berthollet über die Zusammensetzung des Ammoniaks gemacht hatte. Von dieser Ansicht war Lavoisier so durchdrungen, dass er diese Stoffe nicht einmal in der Liste der bis dahin unzerlegten Substanzen aufführte; indess theilte ausser Lavoisier kein anderer Chemiker diese Vermuthung und die Alkalien wurden wie die alkalischen Erden bis zum Jahre 1807 für unzerlegbare Stoffe gehalten. In diesem Jahre gelang es nun Davy schwach befeuchtetes Aetzkali und Aetznatron durch den Strom einer kräftigen Volta'schen Säule zu zerlegen in Kalium und Natrium, welche sich an dem negativen Pol, und in Sauerstoff, der sich an dem positiven Pol ausschied; auf demselben Wege isolirte er 1808 das Baryum, das Strontium, das Magnesium und das Calcium oder er setzte doch wenigstens, da die Reindarstellung einiger dieser Metalle nicht vollständig gelang, ausser Zweifel, dass die alkalischen Erden Verbindungen dieser Metalle mit Sauerstoff seien.

Es ist klar, dass Entdeckungen von solcher Tragweite auf einen Zusammenhang zwischen Affinität und Elektricität hinweisen mussten. Davy's genialem Forscherblick konnte dies nicht entgehen; er war auch der erste, welcher eine elektrochemische Theorie aufstellte. Aus seinen Beobachtungen zog derselbe folgende Folgerungen: Chemische und elektrische Erscheinungen sind als die Wirkungen einer und derselben Kraft anzusehen; elektrische Erscheinungen treten ein, wenn die Körper in grösseren Massen auf einander einwirken, chemische dagegen, wenn die kleinsten Theilchen derselben mit einander in Berührung kommen und vollständige Freiheit der Bewegung besitzen. Durch den Contact zweier verschiedener Körper entsteht eine elektrische Spannung in der Weise, dass der eine in den positiven, der andere in den negativen Zustand versetzt wird, dadurch wird beiden ein Anziehungsvermögen ertheilt.

Ist nun nach Lagerung der kleinsten Theilchen eine chemische Verbindung möglich, so erfolgt diese, indem die entgegengesetzten Elektricitäten sich ausgleichen, durch letzteres findet die bei chemischen Verbindungen auftretende Licht- und Wärmeentwicklung ihre Erklärung.

Der Umstand, dass mit der Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der Affinität eintritt, fand durch die Beobachtung der Steigerung der elektrischen Spannung unter denselben Bedingungen eine der Theorie conforme Erklärung.

Bei der elektrochemischen Zerlegung wird den Stoffen diejenige Elektricität wieder ertheilt, welche ihnen vor der Verbindung eigenthümlich war; der ausgeschiedene Körper wird dann von dem Pol angezogen, der die ihm entgegengesetzte Elektricität besitzt.

Diese Theorie führt also die Verwandtschaftserscheinungen auf die elektrischen zurück, indem sie einen causalen Zusammenhang letzterer mit ersteren thatsächlich nachweist. Unaufgeklärt bleibt aber durch dieselbe die Ursache des Zusammenhaltes einer Verbindung; denn, wenn bei chemischen Processen die negativen und positiven Elektricitäten, die die Ursache der Anziehung waren, sich ausgleichen, so lässt sich nicht einsehen, warum nach erfolgtem Ausgleich eine Anziehung, von der die entstandene Verbindung das Zeugniß ist, noch stattfindet. Wenn also die Davy'sche Theorie auf die Dauer dem Bedürfniss des Verstandes nicht genügte, so liegt die Ursache zunächst darin, nicht etwa in dem Umstande, dass sie eine Contacttheorie ist, denn das ist die Berzelius'sche auch.

Fast gleichzeitig erschien von Schweigger eine „krystall-elektrische“ Theorie, welche die Affinitätserscheinungen und den Aggregatzustand der Körper erklären sollte. Die Grundzüge derselben sind:

Alle Körper bestehen aus krystallinisch kleinsten Theilchen, Differentialen, deren Krystallgestalt die der Körper bedingt.

Ein Differential hat so viel Pole, als seiner Gestalt Ecken zukommen.

Die sich diametral entgegengesetzten Pole enthalten ent-

gegengesetzte Elektricitäten, so lange der Körper fest oder tropfbar-flüssig bleibt.

Ist der Körper fest, so stehen die freien Elektricitäten in den entgegengesetzten Polen nicht im Gleichgewicht mit einander; so enthalten feste Säuren in den negativen Polen mehr freie Elektricität, als in den positiven, in den Oxyden findet das Umgekehrte statt.

In den flüssigen Körpern sind die Elektricitäten aller Pole gleich stark; durch dieses Gleichgewicht der Elektricitäten in den Differentialen ist die leichte Verschiebbarkeit der Flüssigkeiten bedingt.

In den elastisch-flüssigen Körpern besitzen alle Pole eines Körpers dieselbe Elektricität, indem die Expansionskraft der Gasarten eine Folge der elektrischen Abstossung ist.

Chemische Verbindungen entstehen durch Anziehung der entgegengesetzt elektrischen Pole der Differentiale.

Diese Theorie hat sich keine allgemeine Anerkennung verschafft; der Grund hiervon mag wohl in folgenden Mängeln liegen: erstens sind der Hypothesen zu viele und zu willkürliche; warum Differentiale annehmen, nachdem bereits Atome allgemein angenommen wurden? Zweitens leiten sich aus den Hypothesen die Erscheinungen durchaus nicht ungezwungen ab: so ist durchaus nicht ersichtlich, warum in den flüssigen Körpern gerade ein elektrisches Gleichgewicht der Differentiale vorhanden sein soll, da doch in diesem Zustande die Körper eine erhöhte chemische Affinität zu besitzen pflegen, was schon in dem uralten Satze: *corpora non agunt nisi fluida* behauptet ist. Ferner würde es wohl noch einer besonderen Clausel bedürfen, um die Existenz einer Verbindung in gasförmigem Zustand annehmen zu können, wenn alle Pole dieselbe Elektricität besitzen sollen.

Gleichwohl enthält diese Theorie Momente, welche Berzelius genial zu benutzen verstanden hat: es sind dies die Annahme von Polen in dem kleinsten Theilchen eines Körpers und die der verschiedenen Stärke der freien Elektricitäten in diesen.

¹⁾ H. Kopp, Geschichte etc. II, S. 333.

IV.

Elektrochemische Theorie von Berzelius. Ideen und Thatsachen. Theorie. Berzelius' wissenschaftlicher Charakter. Theorie der Säuren, Basen und Salze. Berzelius' Einfluss auf die Entwicklung der Atomtheorie. Dumas' Angriffe. Berzelius' Zeichensprache. Allgemeine Leistungen Berzelius'.

Licht, Wärme, Magnetismus und Elektrizität gehören zu den Dynamiden und wir verstehen darunter das, was Kraft, δύναμις, und Form, εἶδος, hat.

Ein unbekanntes Etwas, nennen wir es Elektricum, Aether oder sonst wie, ist überall in der Natur verbreitet, durchdringt alle Körper ohne den geringsten Widerstand und ist für unsere Sinne nicht wahrnehmbar. Unter dem Einfluss besonderer Umstände jedoch theilt es sich in das, was man als negative und positive Elektrizität bezeichnet hat, und wird dann für die Sinne wahrnehmbar, indem beide Elektrizitäten fortwährend bestrebt sind, sich wieder zu verbinden und so den indifferenten, unelektrischen, weil nicht in die Sinne fallenden Zustand wieder herbeizuführen. Die Elektrizitäten lassen sich von einem Körper auf einen anderen übertragen, werden aber durch ungleiche Körper ungleich fortgepflanzt; einige Körper setzen der Fortpflanzung fast gar keinen Widerstand entgegen, wie die Metalle, die wir deshalb elektrische Leiter nennen, andere leiten weniger rasch, wie Wasser, welche wir dann als Halbleiter bezeichnen, und wieder andere, wie Glas, Seide, Harz, leiten fast

gar nicht; wir heissen sie Nichtleiter. Die $+ E$ zieht die $- E$ an, stösst aber die $+ E$ ab; die $- E$ zieht die $+ E$ an und stösst die $- E$ ab. Um das Gleichgewicht zu suchen, gehen beide in entgegengesetzter Richtung und verwandeln sich dann ausserhalb des Körpers in das, was man als $0 E$ bezeichnet.

Die beiden Elektricitäten häufen sich bei einem Körper an zwei entgegengesetzten Punkten, den Polen, an; die Linie, welche beide Pole verbindet, heisst man die Polarisationsaxe; in der Richtung dieser nehmen beide Elektricitäten an Intensität fortwährend ab, so dass an einer Stelle, die wir Indifferenzebene nennen, beide Dynamide sich scheinbar im Gleichgewicht befinden. In der Richtung dieser Axe bleiben die beiden Elektricitäten getrennt; vereinigen können sie sich nur auf Wegen, welche ausserhalb des polarisirten Körpers liegen; die Ursache dieser Verhältnisse ist uns unbekannt.

Die Vorstellung, welche sich Berzelius von dem Verhalten der beiden Elektricitäten in einem Körper gebildet hatte, scheint durch die merkwürdigen Erscheinungen, welche an manchen krystallisirten Körpern, namentlich an Turmalinkrystallen auftreten, hervorgerufen worden zu sein. Erhitzt man einen Turmalinkrystall mässig, so findet man, dass er während seines Erkaltens elektrisch-polarisch wird; seine Enden stellen die Pole dar, während die Polarisationsaxe parallel mit der Axe des Krystalles ist; in der Mitte der beiden Pole befindet sich eine unelektrische Stelle, die Indifferenzebene; von da an zeigt sich nach beiden Seiten hin freie Elektricität, welche gegen das Ende des Krystalles rasch zunimmt und dort am stärksten ist. Zerbricht man den polarischen Krystall quer auf der Indifferenzebene, so sind die beiden neuen Enden polarisch und zwar das der $+$ Hälfte mit $- E$, und das der $-$ Hälfte mit $+ E$. Werden die beiden Bruchflächen dicht an einander gelegt, so heben sich die entgegengesetzten Elektricitäten auf und es entsteht dann wieder eine Indifferenzebene. Dieses Verhältniss zeigt, dass die Polarität nicht den Enden des Krystalles angehört, sondern in der Polarisationsrichtung jedem Theile des Krystalles angehören kann und dass die Polarität des Ganzen die

Summe der Polarität aller kleinsten Theilchen ist, daher auch in einem entzwei gebrochenen polarischen Krystall, so lange die Theile vereinigt sind, die Polarität doppelt so intensiv ist als in den einzelnen Theilen nach der Trennung.

Die Fundamentalversuche sowie die Säule Volta's werden im Sinne der Contacttheorie gedeutet und bilden nach ihm den Schlüssel zu dem gegenwärtigen theoretischen Lehrgebäude der Chemie. Die chemische Theorie der elektrischen Säule, welche von de la Rive, Faraday und Anderen vertreten werde, suche in dem Auftreten der chemischen Reactionen in der Säule die Ursache der Elektrizitätserregung und habe so das für die Ursache genommen, was offenbar die Wirkung derselben sei.

Setzen sich die Elektrizitäten ins Gleichgewicht durch Leiter, die vollkommen hinreichend sind, ihnen den Durchgang zu gestatten, so verschwinden sie als $0E$, ohne Zeichen von Licht- und Wärmeentwicklung. Ist dagegen die Capacität des leitenden Körpers für die Quantität von Elektrizitäten, die dadurch entladen werden soll, zu gering, so wird seine Temperatur erhöht, nach Umständen von gelinder Erwärmung bis zum Glühen, bis zum Schmelzen des Leiters ja bis zu seiner Verflüchtigung in Gasform.

Jedes Atom eines Körpers ist polarisch, d. h. es enthält beide Elektrizitäten. Die Polarität ist eine den Atomen inwohnende Eigenschaft; es ergiebt sich dies daraus, dass polarische Körper indifferente polarisch machen oder eine bereits bestehende Polarität erhöhen können. Aus der Polarität der kleinsten Theilchen entsteht die Polarität der Massen. Kommen zwei Körper mit einander in Berührung, so entsteht dadurch eine verstärkte Polarität, indem entweder diese an der Berührungsstelle entgegengesetzte Polarität von einander aufnehmen oder indem sie einander entgegengesetzte Polaritäten neutralisiren; werden sie getrennt, so ist der Ueberschuss frei.

Da die Polarität durch Zunahme der Wärme erhöht, durch die Abnahme derselben vermindert wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei Abwesenheit aller Wärme, bei dem absoluten 0-Punkt auch jede polarische Eigenschaft fehle. Berzelius

schränkt dadurch die gemachte Annahme von der allen Atomen innewohnenden Polarität dahin ein, dass diese vielmehr als eine Function der Wärme erscheint. Es ist dies ein werthvolles Zugeständniss; es zeigt auf der einen Seite den weittragenden Blick Berzelius', auf der anderen wird hier die Möglichkeit gegeben, die Grundlagen der Theorie im Sinne der neueren Erfahrungen zu erweitern; ein Verfahren, welches stets wissenschaftlicher sein wird, als die heute so beliebte Negation.

Die Atome haben nach ihrer Natur die eine oder die andere Elektricität in vorherrschendem Grade. Man kann dies durch folgenden Versuch nachweisen. Lässt man den Rauch von brennendem Kalium zwischen den beiden geladenen Conductoren einer Elektrisirmaschine aufsteigen, so geht derselbe nicht in der Mitte der Knöpfe in die Höhe, sondern wird von dem mit elektronegativer Elektricität geladenen Conductor angezogen und darauf niedergeschlagen. Lässt man umgekehrt den Rauch von brennendem Phosphor, der aus Phosphorsäure, einem stark elektronegativen Körper, besteht, aufsteigen, so wird dieselbe von dem Conductor der positiven Elektricität angezogen.

Berzelius erkennt sehr wohl, dass die Ursache des Vorwaltens der einen Elektricität keineswegs genügend zu erklären ist, aber die Annahme einer solchen stosse doch auf keine solchen Schwierigkeiten, wie die Annahme Ampère's.

In dem Verhalten magnetisch-polarer Körper finde man häufig ein Analogon, welches erstere Annahme berechtigt erscheinen lasse; es sei hier ein häufig vorkommender Fall, dass der eine Pol eine grössere Intensität besitze, als der andere; diese rühre aber nicht davon her, dass die getrennten $+M$ und $-M$ nicht der Menge nach einander entsprechen, sondern daher, dass der eine im Polende concentrirt ist, während sich der andere über eine grössere Oberfläche des Körpers ausgebreitet hat.

Ferner sind den Atomen mehrere Polarisationsachsen zuzuschreiben, da es sonst unerklärlich wäre, wie ein Atom mehr als ein anderes binden könnte. Im Allgemeinen zeigten Grund-

stoffe mit hervorragend positiver Elektricität Neigung sich mit mehreren Atomen solcher Grundstoffe mit negativer Elektricität zu verbinden; der Sauerstoff zeichne sich unter den Körpern dieser Art namentlich aus.

Die Erfahrung zeige, dass ein elektropositiver Körper, der sich mit einem Atom eines elektronegativen vereinige, noch stark elektropositiv sein kann; mit zwei Atomen sei er es nur wenig oder er werde ganz indifferent und mit noch mehr werde er mehr und mehr elektronegativ; dies bewaise, dass die Kraft des negativen Poles bedeutend wachse und dies berechtiige zu der Vorstellung, dass sie in einem Punkte angesammelt sei.

Auf Grund dieser Vermuthungen und Thatsachen basirt nun Berzelius seine elektrochemische Theorie, welche in nachfolgenden Sätzen zusammengefasst ist.

Elektrochemische Theorie.

1. Einfache und zusammengesetzte Atome sind elektrisch-polarisch; der eine Pol hat meist eine überwiegende Kraft. Nach der Art des vorherrschenden Poles unterscheidet man elektropositive und elektronegative Körper.

2. Jemehr die Polarität eines Körpers ausgesprochen ist, um so mehr überwiegt die Intensität der einen Polkraft; um so grösser ist auch das Vereinigungsbestreben namentlich mit solchen Körpern, welche die entgegengesetzte Polarität vorherrschend haben. Der stärkste elektropositive Körper, das Kalium, vereinigt sich mit dem stärksten elektronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer Kraft, die grösser ist als jede, mit der andere chemische Verbindungen entstehen. Direct kann diese Kraft nur durch den elektrischen Strom aufgehoben werden.

3. Die Atome, welche sich vereinigen, ziehen sich mit ihren entgegengesetzten vorherrschenden Polen an, legen sich mit diesen, wenn sie frei beweglich sind, an einander und halten sich mit einer Kraft gebunden, welche der Intensität der entgegengesetzten Polkräfte entspricht. Bei der Vereinigung eines Atoms mit mehreren anderen von entgegengesetzter Elektricität werden

durch die Pole der letzteren eine gleiche Anzahl von Polen bei ersteren hervorgerufen.

4. Wenn die sich vereinigenden Körper keine entgegengesetzte Pole vorherrschend haben, so ruft der Körper, welcher überhaupt die grösste Polarität hat, die entgegengesetzte bei dem weniger stark polaren hervor. So gehören Zink und Kupfer zu den elektropositiven Körpern; aber Zink ist dies in höherem Grade als Kupfer, bei Berührung des Zinks mit Kupfer wird deshalb bei diesem die negative Elektricität hervorgerufen.

5. Die Polarität zusammengesetzter Atome wird bedingt durch die ihrer Grundstoffe. Sind beide Atome elektropositiv, so ist es die Verbindung ebenfalls; sind beide Atome elektronegativ, so folgt für die Verbindung letzteres. Ein stark positives Atom giebt mit einem elektronegativen eine elektropositive Verbindung; mit mehreren elektronegativen Atomen vereinigt, wird die Verbindung mehr und mehr elektronegativ.

6. Die Wärmeentwicklung, welche bei der chemischen Vereinigung auftritt, beruht auf dem Ausgleich der $+E$ und der $-E$ zu $0E$. Diese Erscheinung ist ganz analog der Licht- und Wärmeentwicklung, welche eintritt, wenn elektrische Ströme durch Leiter von zu geringer Capacität sich ausgleichen.

Zusatz: Die frei werdende Wärme kann nicht von den entgegengesetzten Elektricitäten der mit einander verbundenen Pole herrühren, da sonst die Ursache der Vereinigung aufhören würde; ob dieselbe von dem Ausgleich der Elektricitäten an den freien abgekehrten Polen herrührt, können wir nicht mit Bestimmtheit angeben. In diesem Falle würden sich letztere ähnlich den freien Polen einer Metallbelegung auf einer polarischen Harzscheibe verhalten.

7. Die Temperatur, die bei der chemischen Vereinigung erzeugt wird, entspricht in ihrem Grade stets dem Grade des Vereinigungsbestrebens der sich vereinigenden Körper, d. h. dem Grade ihres Gegensatzes in der Polarisirung.

Zusatz: Ein Umstand lässt indess an der Richtigkeit der Erklärung von der Ursache der Wärme- und Lichtentwicklung zweifeln. Gewisse Verbindungen von sehr loser Zusammensetzung,

wie Wasserstoffhyperoxyd, Chloroxyd, die Verbindungen des Stickstoffes mit den Salzbildern und andere trennen sich häufig unter einer so lebhaften Lichtentwicklung als die ist, von der chemische Vereinigungen begleitet werden. Wir sehen den Grund der Feuererscheinung aus den angeführten Ursachen nicht ein. Es ist jedoch glaublich, dass ihre Ursache in beiden Fällen dieselbe ist; aber wir sind weit entfernt, hiervon eine wahrscheinliche Erklärung geben zu können.

Die zu der damaligen Zeit bekannten 53 Grundstoffe hat dann Berzelius nach Art der Verbindung, welche diese mit dem elektronegativsten Körper, dem Sauerstoff, eingehen, in zwei Reihen in der Weise geordnet, dass alle Körper, welche mit dem Sauerstoff eine elektronegative Verbindung bilden, zu den elektronegativen Elementen zählen; dass die aber, welche mit dem Sauerstoff elektropositive Verbindungen, wenn auch nur in ihren niedrigeren Oxydationsstufen, eingehen, in die Reihe der elektropositiven Elemente gestellt sind. Innerhalb jeder Reihe aber verhält sich jedes vorhergehende Element zu dem nachfolgenden elektronegativ, und dieses elektropositiv.

Die wichtigsten Elemente dieser Reihen sind:

— <i>E</i> Sauerstoff	Gold
Schwefel	Platin
Selen	Quesksilber
Stickstoff	Silber
Fluor	Kupfer
Chlor	Zinn
Brom	Blei
Jod	Cobalt
Phosphor	Nickel
Arsenik	Eisen
Chrom	Zink
Bor	Mangan
Kohlenstoff	Aluminium
Antimon	Magnesium
Kiesel	Calcium
Wasserstoff	Strontium
	Barium
	Lithium
	Natrium

+ *E* Kalium ¹⁾

Dies ist die elektrochemische Theorie, welche die modernen Chemiker durch gewisse von ihnen entdeckte Thatsachen „gestürzt“ zu haben glauben. Durch ihre Grundlage sowohl wie durch die Deutung der ungeheuren Mehrzahl chemischer Thatsachen aus dieser hat dieselbe während zwanzig Jahren die Wissenschaft ausschliesslich beherrscht. Nicht in jener revolutionären, turbulenten Weise, welche durch die Meister der modernen Schule Mode geworden ist, ist ihr genialer Schöpfer in die wissenschaftliche Arena gestiegen, sondern befruchtend und fördernd hat derselbe das erfasst, was damals für wissenschaftlich und wahr galt und organisch ist seine Theorie aus diesem empor gewachsen. „Wohl aber,“ sagt H. Kopp ebenso schön als treffend, „knüpft sich an den Namen Berzelius’ die Erinnerung, wie dieser grosse Forscher in ruhigem Anschluss an das vorher schon in der Chemie für wahr Gehaltene dieses Gebiet des Wissens

nach jeder Seite hin erweiterte und überall vervollständigte und befestigte; wie er selbstständig und mit grösserer Schärfe und in weiterem Umfange als irgend einer seiner Zeitgenossen die Beweisführung für wichtigste allgemeine Lehren unserer Wissenschaft gab; wie er das empirisch Erkannte vollständig und geordnet zusammenzufassen und durch theoretische Vorstellungen zu verknüpfen wusste, welche als den Anforderungen der damaligen Zeit entsprechend von den Meisten anerkannt wurden.“

„Oefter indessen denkt die neuere Generation daran, wie Berzelius' Betrachtungsweise sich schliesslich als zu enge für die Fortschritte der Wissenschaft erwiesen hat; unvergessen sollte jedenfalls bleiben, wie diese Betrachtungsweise längere Zeit hindurch alles damals Erforschte und zunächst Vorauszusehende umfasste, und welche Vortheile für die Darlegung des chemischen Wissens Berzelius' strenges und consequentes Festhalten an seinem System während vieler Jahre geboten hat.“

Nie hat diese Theorie den Anspruch erhoben, Alles erklären und umfassen zu wollen; dass keine Theorie irgend einer Disciplin der inductiven Forschung dies in vollstem Umfange zu leisten vermag, das war sich Berzelius wohl bewusst. Es liegt ja dies im Wesen der inductiven Forschung, welche von Punkt zu Punkt fortschreitend auch nur Schritt für Schritt einer allgemeineren Erkenntniss sich zu nähern vermag. Aber muster-gültig verfährt auch Berzelius hier, indem er selbst die Unbestimmtheiten und Unklarheiten der Theorie bezeichnet; seinem Wahrheitssinne widerstrebte die in der Neuzeit so beliebt gewordene Methode, nach welcher Hypothese an Hypothese ohne organische Verknüpfung gereiht wird, um so eine künstliche Harmonie von Theorie und Thatsache zu erzielen.

Auf Grundlage seiner Theorie hat Berzelius sämtliche chemische Thatsachen dem Verständniss geöffnet. Ausgehend von dem Grundgedanken, dass die Natur der Elemente die Natur der Verbindungen bestimme und dass erstere sich am allgemeinsten und unzweideutigsten in dem elektrischen Verhalten ausspreche, übertrug er diesen auf sämtliche Verbindungen; jede derselben ist charakterisirt durch ein bestimmtes elektrisches

Verhalten und besteht zunächst aus zwei Theilen, wovon der eine elektropositiv, der andere elektronegativ sich verhält. Seine Anschauungsweise war also zunächst eine dualistische und dies war einer der ersten Vorwürfe, die man dagegen geltend gemacht hat, nachdem man auf Grund weniger Thatsachen die Ueberzeugung gewonnen hatte, schon zu einer unitaren durchgedrungen zu sein.

Dieser Dualismus findet sich am klarsten in der Theorie der Säuren, der Basen und der Producte des Zusammentritts beider, der Salze, ausgesprochen.

Die Säuren werden unterschieden als Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren. Erstere bestehen aus einem halogenen Element wie Chlor, Brom u. s. w., oder einem diesen analogen Radical, wie Cyan und aus Wasserstoff; dieser bildet den elektropositiven, jene bilden den elektronegativen Bestandtheil.

In gleicher Weise zerfallen die Sauerstoffsäuren in solche mit einfachem und in solche mit zusammengesetztem Radical. Zu den ersteren zählen alle sauren Verbindungen des Sauerstoffs mit Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Chlor, Brom, Jod, Kohlenstoff, Bor und Silicium. Der Sauerstoff bildet hier den elektronegativen Theil, welchem dann das Metalloid als der relativ elektropositivere Bestandtheil gegenüber steht.

Die zusammengesetzten Radicale der Sauerstoffsäuren enthalten gewöhnlich zwei oder drei Grundstoffe; dass Radicale auch mit vier Grundstoffen existiren, ist nicht mit Sicherheit anzunehmen. Der Sauerstoff kann jedoch keinen Bestandtheil des Radicals bilden. „Eine solche Annahme ist von derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure für das Radical der Schwefelsäure oder das Mangansuperoxyd für das Radical der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt in dem Begriff des Wortes Radical, dass dasselbe den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist.“

Die Bildung zusammengesetzter Radicale beruht ebenfalls auf den elektrisch - chemischen Gegensätzen der vereinigten Grundstoffe. Enthält ein Radical zwei Grundstoffe, so ist es

leicht zu beurtheilen, welcher den elektronegativen und welcher den elektropositiven Bestandtheil bildet. Sind drei Grundstoffe vereinigt, wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, so dürften beide ersteren den elektropositiven, letzterer den elektronegativen Bestandtheil ausmachen.

Die meisten stärkeren Säuren können nicht isolirt werden; sie enthalten meist Wasser, welches ohne Ersatz selten abscheidbar ist; wir heissen solche Säuren wasserhaltige³⁾. Das Wasser bildet dann, ohne die saure Natur zu vermindern, den elektropositiven Bestandtheil.

Die Basen sind die elektropositiven Verbindungen der Metalle mit einem Metalloid, welches man als Basenbilder bezeichnen kann. Der bekannteste Basenbilder ist der Sauerstoff. Beispiele: Kali, K O ; Natron, Na O ; Zinkoxyd, Zn O ; Kupferoxyd, Cu O . Die Basen sind ebenfalls häufig mit Wasser verbunden und dieses bildet dann ohne Minderung der basischen Natur den elektronegativen Bestandtheil; solche Verbindungen heissen wir Hydrate. Kalihydrat, K O, H O ; Natronhydrat, Na O, H O ; Zinkoxydhydrat, Zn O, H O ; Kupferoxydhydrat, Cu O, H O .

Die Salze zerfallen in zwei Classen: 1) in Haloidsalze, 2) in Amphidsalze. Erstere entstehen durch die Vereinigung eines Metalles mit einfachen oder zusammengesetzten Salzbildern, z. B. Chlornatrium, Na Cl ; Cyankalium, $\text{K Cy (C}_2\text{N}_2\text{)}$. Die Amphidsalze sind Verbindungen eines elektropositiven Radicals mit einem Basenbilder — *Corpus amphogenium* — und einem elektronegativen Radical, welches einfach oder zusammengesetzt ist. Als Basenbilder treten auf Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, so dass hier vier Unterabtheilungen unterschieden werden, nämlich: Sauerstoffsalze, Schwefelsalze, Selensalze und Tellursalze.

Zur Darlegung der Berzelius'schen Auffassung genügt die Betrachtung der Sauerstoffsalze. Der Sauerstoff gehört gemäss dieser zum Theil dem elektropositiven Körper an und bildet mit diesem eine Basis, zum Theil dem elektronegativen Bestandtheil und bildet mit diesem die Säure, so dass in jedem Sauerstoffsalze die Basis und die Säure die näheren Bestand-

theile bilden, die sich wieder als elektropositive und elektro-negative gegenüberstehen, z. B. schwefelsaures Kali, K O, S O_3 ; salpetersaures Natron, Na O, N O_5 . Diese Vorstellungsweise erläutere am besten die Zersetzungs- und Zusammensetzungserscheinungen der Salze.

Die Mengen der verschiedenen Basen, welche zur Sättigung einer gegebenen Gewichtsmenge von einer und derselben Säure erforderlich sind, müssen stets dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Später, nachdem der Begriff Aequivalent in die Wissenschaft eingeführt war, haben andere Chemiker, unter dem Vorgange Liebig's, dieser Thatsache folgenden Ausdruck gegeben: Ein Aequivalent Basis ist diejenige Gewichtsmenge, welche ein Aequivalent Sauerstoff ($\text{O} = 8$) enthält; so waren Kali, K O , Natron, Na O , ein Aequivalent Basis; Eisenoxyd, $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, Chromoxyd, $\text{Cr}_2 \text{O}_3$, repräsentirten dagegen drei Aequivalente Basis; ein Aequivalent davon musste deshalb ausgedrückt werden durch die Formel $\text{Fe}_{2/3} \text{O}$. Ein Aequivalent Säure war dann diejenige Gewichtsmenge, welche ein Aequivalent Sauerstoff der Basis zu sättigen vermochte, so z. B. Schwefelsäure, S O_3 , neutralisirte ein Aequivalent Sauerstoff der Basis, weshalb schwefelsaures Natron, Na O, S O_3 , schwefelsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{S O}_3$, als neutrale Salze betrachtet werden müssen.

Fasste man dagegen in das Auge, dass jede Säure eine bestimmte Menge Wasser $= \text{H O}$ ($\text{O} = 8$) enthält, welches bei der Salzbildung abgeschieden und durch ein Metalloxyd ersetzt wird, so konnte man als ein Aequivalent Säure diejenige Gewichtsmenge bezeichnen, welche ein Aequivalent Wasser enthält, das bei der Salzbildung durch ein Aequivalent Basis vertreten wurde; so repräsentirte die Schwefelsäure, $\text{S O}_3, \text{H O}$, ein Aequivalent, sie war einbasisch, die Phosphorsäure, $\text{P O}_5, 3 \text{H O}$, dagegen drei Aequivalente, sie war dreibasisch.

Alle diese Sätze aber über die Neutralisation einer Basis oder einer Säure sind keine Theorie, sondern sind der bloße Ausdruck von Thatsachen; das eine Mal ist vorzugsweise die Rolle, welche die Basis spielt, das andere Mal die Veränderung, welche die Säure erleidet, betont. Man muss auf diese Unter-

scheidung zwischen Theorie und Thatsache Nachdruck legen, weil beide häufig von Chemikern verwechselt worden sind und noch verwechselt werden und weil diese Verwechslung stets die grösste Verwirrung angerichtet hat. So besteht, wie ich später zeigen werde, der ganze Unterschied zwischen moderner und classischer Chemie schliesslich darin, dass erstere nur Thatsachen, Reactionen, ausdrückt, die sie von einem bestimmten, aber beschränkten Gesichtspunkte auffasst, während letztere dagegen bestrebt ist, dieselben auf eine allgemeine Ursache zurückzuführen; diese erklärt, jene formulirt Thatsachen, jene ist Empirie, diese Wissenschaft.

Die Sauerstoffsalze zerfallen weiter in neutrale, saure und basische. Man nennt ein Salz neutral, wenn es nach den oben aufgestellten Verhältnissen zusammengesetzt ist; sauer ist das Salz, wenn die Basis mit $1\frac{1}{2}$ -, 2- oder 4mal so viel Säure verbunden ist als im neutralen Salze; man spricht deshalb von anderthalb-kohlensauren, zweifach-schwefelsauren, vierfach-oxalsauren Salzen. Basische Salze entstehen, wenn ein neutrales Salz sich mit einem weiteren Atomgewicht des in dem Salze enthaltenen Metalloxydes verbindet und die Bezeichnungen halb-, einfach-, zweifach-, dreifach-basisch drücken die Multiplen von Basis aus, die sich zu dem neutralen Salze hinzuaddirt haben, z. B. neutrales essigsaures Bleioxyd, $\text{Pb O}, \text{Ac O}_3$ ($\text{Ac} = \text{Acetyl}, \text{C}_4 \text{H}_6$, nach Berzelius das Radical der Essigsäure); halbbasisches essigsaures Bleioxyd, $2 \text{Pb O}, \text{Ac O}_3 + \text{Pb O}$; zweifach-basisches essigsaures Bleioxyd, $\text{Pb O}, \text{Ac O}_3 + 2 \text{Pb O}$.

Die Nomenclatur der Salze wird nach deren Bestandtheilen gebildet und drückt in so vollkommener Weise die theoretischen Vorstellungen, welche man sich über die Art ihrer Zusammensetzung gebildet hat, aus, dass sie, wie auch die Anschauungen wechseln mögen, in dieser Hinsicht stets mustergültig sein wird. Bei den Haloidsalzen setzt man den Namen aus dem Namen des Salzbilders und dem des elektropositiven Körpers, der damit verbunden ist, entweder unverändert zusammen, z. B. Chlorkalium, Cyansilber, oder man giebt dabei dem Namen des Salzbilders, indem er zuletzt gesetzt wird, die Endigung *ür*, z. B.

Kaliumchlorür, Silbercyanür. Verbindet sich ein Metall in mehreren Proportionen mit einem Salzbildner, so bekommt die niedrigste, dem Oxydul proportionale Verbindung die Endigung ür, die höhere, dem Oxyd proportionale die Endigung id, z. B. Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid. Noch höhere Verbindungsstufen, besonders wenn sie den Säurestufen entsprechen, werden Superchlorür und Superchlorid genannt.

Die Namen für die Sauerstoffsalze werden aus dem Namen der Säure und dem der Basis gebildet, indem man erstere zum Adjectivum macht. Wir sagen also schwefelsaure, schwefligsaure, unterschwefligsaure, salpetersaure Salze, z. B. schwefelsaures Kali, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefligsaures Kupferoxydul.

Um das Bild von Berzelius' wissenschaftlicher Thätigkeit zu vervollständigen, ist noch darauf hinzuweisen, welchen Antheil derselbe an der Ausbildung der Atomtheorie genommen hat. Ich halte es für gut, einige Bemerkungen von H. Kopp hierüber voranzuschicken. H. Kopp ist, wie bekannt, der bedeutendste Forscher auf dem Gebiete der Geschichte der Chemie, er betrachtet ferner die moderne Chemie als eine notwendige und normale Entwicklungsphase der Chemie und es ist aus diesen Gründen nicht anzunehmen, dass er die Verdienste Berzelius' überschätze.

„Die Gesetzmässigkeiten, welche Dalton in der Aufstellung seiner atomistischen Theorie aussprach, stützten sich zunächst nur auf verhältnissmässig wenige Verbindungen, deren Zusammensetzung etwas sicherer erforscht war und hier waren auch die Beziehungen zwischen den Zusammensetzungen gewisser Verbindungen richtiger zu ersehen, als die Zusammensetzungen der letzteren, einzeln genommen, festgestellt waren; es gehörte Dalton's umfassender, auf das Ganze seiner Theorie und der Consequenzen aus ihr gerichteter und bei Vergleichung der letzteren mit den vorliegenden experimentalen Bestimmungen nicht etwa durch Glauben an grosse Genauigkeit der letzteren befangener Blick dazu, zu ersehen, was wir noch als die Zusammensetzung der eigentlichen chemischen Verbindungen beherrschend

anerkennen“⁴⁾. „Die Zusammensetzungsverhältnisse der grösseren Zahl von Verbindungen waren zu wenig genau ermittelt, als dass von ihnen aus mit einiger Sicherheit die Regelmässigkeiten hätten nachgewiesen werden können, die als allgemein gültige festzustellen gewesen wären, um an der Existenz der sie zusammenfassenden, durch Dalton's Theorie ausgesprochenen Gesetzmässigkeit keinen Zweifel zu lassen“⁴⁾.

„Dafür, dass das Gesetz der festen Proportionen, sowie es in Dalton's Theorie enthalten war, als ein unzweifelhaftes und für alle weiteren Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen maassgebendes anerkannt werde, war es nothwendig, dass es auch durch inductive Beweisführung als ein überall, wo die Zusammensetzung sich genau ermitteln lässt, scharf gültiges nachgewiesen werde. Das Letztere gethan zu haben ist unter den zahlreichen grossen Leistungen Berzelius' wohl die hervorragendste“⁴⁾.

Es sei mir dann weiter noch gestattet, die eigenen Bemerkungen Berzelius' hierüber anzuführen; diese geben uns theils Kenntniss von dem bescheidenen Sinne, der diesen Mann auszeichnete, anderentheils belehren sie uns, dass seine Verdienste auch hierin, wo sie so über allem Zweifel erhaben scheinen, nicht immer neidlos anerkannt wurden, sondern vielmehr der Gegenstand fast gehässiger Angriffe waren.

„Dalton,“ sagt er, „hatte als Grund für seine Ansichten das Atomgewicht einiger Körper zu bestimmen gesucht und es mit dem des Wasserstoffes als Einheit verglichen. Als ich Dalton's Zahlen mit denjenigen verglich, die aus den schon von mir aufgestellten Analysen abgeleitet werden konnten, zeigte sich zwischen diesen eine zu grosse Abweichung, um als Beobachtungsfehler übersehen werden zu können. Ich überzeugte mich bald durch neue Versuche, dass Dalton's Zahlen die Genauigkeit fehlte, die für die praktische Anwendung seiner Theorie erforderlich war.“

„Ich erkannte nun, dass, wenn das aufgegangene Licht sich über die ganze Wissenschaft verbreiten sollte, zuerst die Atomgewichte einer möglichst grossen Anzahl von Grundstoffen, und

vor Allem der am gewöhnlichsten vorkommenden mit möglicher Genauigkeit und dabei die Verhältnisse ausgemittelt werden müssten, nach denen zusammengesetzte Atome sich untereinander verbinden, wie z. B. in den Salzen, mit deren Analysen ich schon seit einiger Zeit beschäftigt war. Ohne eine solche Arbeit konnte auf diese Morgenröthe kein Tag folgen. Es war dies also damals der wichtigste Gegenstand der chemischen Forschung und ich widmete mich ihm in rastloser Arbeit.

„Aber die grosse Schwierigkeit, die sich bald zeigte, nach denselben oder nach verschiedenen Methoden zu Zahlenverhältnissen zu gelangen, die sich einander hinreichend näherten, um die Abweichungen als unvermeidliche Beobachtungsfehler betrachten zu dürfen, überzeugte mich, dass noch viel fehlte, sowohl hinsichtlich der Operationsmethoden als hinsichtlich meines persönlichen Vermögens sie anzuwenden, um zu voller Genauigkeit zu gelangen, und ich sah mit Leidwesen voraus, dass diejenigen Zahlen, die mich nun so angestrengte Arbeit und so viele auf ungleichen Wegen angestellte Versuche kosteten, in einer künftigen Zeit mit besseren Mitteln und geringerer Mühe genauer erhalten werden würden und so das Resultat meiner Arbeit ein Gegenstand des Tadels werden könne; aber ich sah auch ein, dass, wenn ich, soweit es die Mittel gestatteten, dem Rechten einigermaassen nahe kommen könnte, die gefundenen Zahlen für die weitere Entwicklung der Wissenschaft denselben Nutzen haben würden, wie die völlig richtigen, ich überliess es daher den besseren Kräften einer erleuchteteren Zukunft, die letzte Hand an die völlige Berichtigung der Zahlen zu legen. Ich wage es zu sagen, dass dieser Zweck erreicht worden ist. Mehrere der wichtigeren Atomgewichte habe ich nach längeren Zwischenzeiten mit Anwendung besserer Untersuchungsmethoden einer neuen näheren Prüfung unterworfen. Nach zehnjährigen Arbeiten, die in dem Maasse ihres Fortganges in den wissenschaftlichen Zeitschriften mitgetheilt wurden, konnte ich im Jahr 1818 eine Tabelle herausgeben, welche nach meinen Versuchen berechnete Atomgewichte und ungefähr 2000 einfache und zusammengesetzte Körper enthielt.

„Ich hoffe, dass diese kurze historische Darstellung mir bei Denjenigen, welche einerseits die analytischen Mittel und Wege, andererseits die Ansprüche der Wissenschaft zur Zeit als diese ersten Versuche ausgeführt wurden, berücksichtigen wollen, eine mildere Beurtheilung bewirken werde, als ich zuweilen von Solchen erfahren habe, die mit Benutzung der im Verlaufe von 30 Jahren nachher gewonnenen Fortschritte der Wissenschaft dem richtigen Zahlenverhältnisse noch näher gekommen zu sein glauben“⁵⁾.

Unter Denen, welche Berzelius die gerechte Anerkennung seiner Verdienste um die Bestimmung der Atomgewichte versagten, befand sich namentlich Dumas. Derselbe sah sich nämlich durch die Prout'sche Hypothese, auf welche ich später zurückkommen werde, veranlasst, eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen vorzunehmen. Berzelius hatte aus dem Volumgewicht der Kohlensäure das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 76.48 berechnet. Dumas unternahm eine directe Bestimmung durch Verbrennung abgewogener Quantitäten von Diamant, Graphit und Holzkohle in Sauerstoffgas und Wägung der erhaltenen Kohlensäure. Bei 15 Versuchen wurde das Atomgewicht im Minimum zu 74.875 und im Maximum zu 75.125 und im Mittel genau zu 75.0 erhalten, was gerade das Sechsfache vom Gewicht des Wasserstoffs ist. Dumas stellte dann in seiner Abhandlung hierüber das Atomgewicht 76.48, die von einer von Berzelius gemachten unrichtigen Analyse hergeleitet sei, als fehlerhaft um zwei Procent vom Atomgewicht und als den grössten Fehler dar, der bei Versuchen der Art gemacht werden könnte.

Dumas, der durch seine Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs die Prout'sche Hypothese bestätigt fand, unternahm es nun auch das Atomgewicht des Wasserstoffs, des Elementes, von dessen Atomgewicht die Atomgewichte der anderen Elemente vielfache nach ganzen Zahlen sein sollten, zu bestimmen. „Ungeachtet, wenn die Ansicht eine Art Grund haben sollte, diese Zahl 12.5 sein müsste, der sich die von Dulong und mir gefundene Zahl 12.48 innerhalb der Grenzen der kleinsten Be-

40 Dumas und seine Atomgewichtsbestimmungen.

obachtungsfehler näherte, erachtete Dumas doch eine neue Untersuchung für nöthig, weil, nach seiner Erklärung, die von uns angestellten Versuche mit unreinen Materialien ausgeführt, dabei schlecht angestellt und unrichtig berechnet worden seien, das erhaltene Resultat also nicht zuverlässig sein könne.“ Bd. 3, S. 1176.

Berzelius dagegen erkennt es neidlos an, dass Dumas seine Versuche „mit aller erdenklichen Sorgfalt und mit Anwendung aller der Mittel und Wege ausführte, welche die Wissenschaft zur Erlangung richtiger Resultate darbietet“ ⁶).

Ich bin näher darauf eingegangen, wie Berzelius selbst auf dem Felde, wo er, wie die neuere Geschichtsforschung anerkennt, die hervorragendsten Leistungen aufzuweisen hatte, geflissentlich herabgesetzt wurde; ich habe der Angriffe erwähnt, welche zwar nicht gegen das System, sondern gegen einzelne Versuche gerichtet waren, die aus einer ungeheuren Anzahl von Versuchen herausgegriffen wurden, weil sie einer müssigen Hypothese nicht entsprachen, und die man dann benutzte, um das Ansehen des Meisters zu schädigen. Es geschah dies, um auch hier den Mangel an historischem Sinne constatirt zu haben, der ein charakteristisches Kennzeichen Dumas' ist. Dumas hatte versäumt sich klar zu machen, dass er nur auf den Schultern Berzelius' stand, dass er seine Versuche, so wie er sie ausgeführt hatte, nur ausführen konnte, weil ihm die Erfahrungen des letzteren zur Seite standen. Berzelius hatte die Methode der hierauf bezüglichen Untersuchungen fast ganz geschaffen, Dumas fiel nur die verhältnissmässig geringe Mühe der Verfeinerung zu.

Wir fragen: wie kam nun gerade Dumas dazu, Berzelius anzugreifen? er, der eigentlich in der Lage war, die Verdienste des Letzteren am besten beurtheilen zu können, da er, um selbst arbeiten zu können, sich doch mit den Leistungen desselben musste vertraut gemacht haben?

Die Antwort scheint mir die zu sein: Dumas war nicht gewohnt, bei Prüfung der Leistungen Anderer sein wissenschaftliches Gewissen zu Rathe zu ziehen; er fühlte sich deshalb nicht

als das Glied einer grossen Kette, sondern glaubte, seiner genialen Begabung sich bewusst, die Wissenschaft aus sich construiren zu können.

Wir werden uns nun mit Dumas später noch eingehend beschäftigen, es werden uns solche Uebergriffe noch in grosser Anzahl entgegentreten. Diese Umstände veranlassen mich, die ebenso wahren als tiefsinnigen Betrachtungen Zöllner's über den Ursprung des wissenschaftlichen Gewissens und seine praktische Bedeutung hier einzuflechten.

„Die Kräfte des Individuums sind beim Aufbau einer Wissenschaft verschwindend; deshalb vereinigen sich Viele zur gemeinsamen Arbeit. Eine solche Gemeinsamkeit der Arbeit ist aber nur dann möglich, wenn der Einzelne sich im Allgemeinen bewusst ist, was Andere auf dem von ihm bearbeiteten Felde leisten oder bereits geleistet haben.

„Durch dieses praktische Bedürfniss der Continuität hat sich im Laufe der wissenschaftlich thätigen Generationen eine Art Schamgefühl entwickelt, welches sich bei jedem Individuum ganz instinctiv in solchen Fällen einstellt, wo die soeben begründete Continuitätsbedingung leichtfertig verletzt wird. Der begriffliche Inhalt dieses wissenschaftlichen Schamgefühls besteht in einer unbewussten Anticipation der Folgen, welche für die Wissenschaft daraus entspringen würden, wenn derartige Verletzungen häufiger und allgemeiner würden — nämlich der allmälige Rückschritt und schliessliche Untergang der Wissenschaft.

„Der Process, durch welchen sich in der angedeuteten Weise mit Hülfe der Vererbung jenes wissenschaftliche Schamgefühl im Menschen entwickelt, ist vollkommen analog demjenigen, durch welchen auf dem Gebiete der Moral das sittliche Schamgefühl erzeugt wird. Auch hier beruht der begriffliche Inhalt dieses Gefühls auf einer unbewussten Anticipation der Wirkungen, welche eine allgemeine und häufige Ausübung solcher Handlungen oder Gedanken hervorrufen würde, mit deren Ausübung jenes Gefühl instinctiv verbunden ist — näm-

42 Der Ursprung des wissenschaftlichen Gewissens.

lich die Rückbildung und schliessliche Auflösung des Individuums und der Gattung.

„Dies ist der Grund, weshalb allgemein an dem Grade, in welchem das Schamgefühl in einem Individuum oder einer Nation entwickelt ist, die Lebensfähigkeit und Integrität ihrer Persönlichkeit bemessen werden kann.

„Nach dieser Theorie erscheinen demgemäss die instinctiven Unlust-Empfindungen der Scham oder des bösen Gewissens im Dienste praktischer Zwecke der Natur. Sie sind gleichsam Schutzmittel, welche uns abhalten das für die Gesamtheit unseres Organismus Schädliche zu thun, ähnlich wie die Thiere vermöge ihrer feinen ausgebildeten Geschmacksnerven die ihnen zuträgliche Nahrung von der schädlichen unterscheiden können.

„Ist aber ein Individuum oder ein Volk jenes Schutzmittels der instinctiven Schamgefühle beraubt oder befindet sich die Stärke dieser Gefühle in stetiger Abnahme, so folgt aus dieser Theorie mit Nothwendigkeit die Auflösung und, je nach der Lebhaftigkeit seines Naturells, auch die frühere oder die spätere Vernichtung.

„Derselbe Process muss sich nach dem Obigen auf dem Gebiete der Wissenschaft vollziehen, wenn sich bei Denjenigen, deren Obhut und Pflege dieselbe anvertraut ist, das früher definirte wissenschaftliche Schamgefühl abstumpft und schliesslich verliert.

„Gerade die exacten Wissenschaften hatten sich bisher mit einem gewissen Rechte bei ihren Vertretern einer besonderen Stärke jener Gefühle zu erfreuen und verdankten wohl auch diesem Umstande den stetigen und ungehemmten Fortschritt; jede lebende Generation bewahrte gewissenhaft und voll Pietät die von der vergangenen gesammelten Schätze und benutzte sie zur weiteren Vollendung des grossen Gebäudes.“ (J. C. Fr. Zöllner, Ueber die Natur der Kometen, S. 166.)

Welchen Weg nun Berzelius eingeschlagen hat, um die Atomgewichte zu bestimmen, welche Regeln er ferner aufstellte, um die relative Anzahl der Atome in einer Verbindung zu er-

mitteln: das darzulegen ist hier nicht meine Aufgabe. Für jeden Chemiker wird es gewiss unzweifelhaft sein, dass Dumas seine Atomgewichtsbestimmungen unmöglich hätte durchführen können, wenn Berzelius ihm nicht vorangegangen wäre.

Ich habe es hier nur mit der Darlegung der leitenden Ideen zu thun, welche beide Richtungen der Chemie, die classische und die moderne, charakterisiren.

Wohl aber muss ich noch erwähnen, dass Berzelius der Schöpfer der chemischen Zeichensprache ist, welche uns gestattet, chemische Verbindungen und Reactionen in der einfachsten und übersichtlichsten Weise auszudrücken und die ohne wesentliche Modificationen von den Chemikern aller Länder verstanden und gebraucht wird. Das Atomgewicht jedes Elementes hat sein Symbol, welches durch den Anfangsbuchstaben seines lateinischen oder griechisch-lateinischen Namens bezeichnet wird, z. B. $O = \text{Oxygenium}$; $C = \text{Carbonicum}$; ist derselbe bereits bei einem anderen Atomgewicht benutzt, so wird noch ein zweiter Buchstabe herbeigezogen, z. B. $Cu = \text{Cuprum}$, $Ca = \text{Calcium}$. Die Anzahl der Atomgewichte, welche in einer Verbindung enthalten sind, wird ausgedrückt, indem man die entsprechende Zahl rechts oben oder unten neben das Symbol setzt. Die näheren Bestandtheile einer Verbindung werden durch ein $+$ oder auch durch ein $,$ getrennt; so ist $CuO + SO_3$ schwefelsaures Kupferoxyd, worin Kupferoxyd und Schwefelsäure die näheren Bestandtheile sind. Eine Ziffer, welche zur linken Seite gestellt ist, multiplicirt die Anzahl der Atome bis zum nächsten Zeichen; durchstrichene Atome bezeichnen Doppelatome; so ist die Formel vom Wasser $HO = H_2O$, vom schwefelsauren Eisenoxyd $FeO_3 + 3SO_3$. Zusammengesetzte Radicale werden nach Art der Elemente bezeichnet, z. B. $Cyan = Cy = CN = C_2N_2$; Cyanwasserstoffsäure HCy ; das Radical der Essigsäure, $Acetyl = Ac = C_4H_6$. Die Anzahl der Sauerstoffatome namentlich in complicirteren Verbindungen wurden von Berzelius mit Punkten, die der Schwefelatome durch Kommata, welche über die damit verbundenen Elemente oder

44 Berzelius' Leistungen im Allgemeinen.

Radicale gesetzt wurden, bezeichnet, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd Cu S , essigsaures Bleioxyd Pb Ac , Kaliumsulfocarbonat $\text{K C} = \text{K S, C S}_2$. Von diesem Gebrauch ist man aber gegenwärtig fast ganz abgekommen und ist derselbe nur noch in einigen mineralogischen Werken beibehalten.

Die übrigen, namentlich die experimentellen Leistungen Berzelius', können hier nicht berührt werden; kein Forscher, weder vor noch nach Berzelius, hat sämtliche Gebiete der Chemie in so ausgedehntem Maasse beherrscht und bereichert; eine Geschichte seiner Leistungen wäre eine Geschichte über den Stand der gesamten damaligen Wissenschaft. Was hierüber noch zu sagen wäre, es kann nicht besser, nicht treffender gesagt werden, als es H. Kopp gesagt hat. „Um über Berzelius' Arbeiten eine vollständigere Uebersicht zu geben, müsste man das ganze Gebiet der Chemie durchgehen; es giebt keine einzelne Lehre in dieser Wissenschaft, zu deren Ausbildung er nicht beigetragen hat; es giebt keinen einfachen Körper, für dessen Verbindungen nicht besonders durch Berzelius bessere Erkenntniss erlangt worden ist“ ⁷⁾. Ferner: „Berzelius' Arbeiten zeichnen sich alle durch die scharfsichtige Wahl der Hülfsmittel, durch ungewöhnliche Ausdauer, durch treues Festhalten an den Ergebnissen der Erfahrung aus, von dem er sich nie zu gewagteren theoretischen Schlussfolgerungen, sobald diesen irgend eine Erfahrung nicht zu entsprechen schien, abwenden liess. Die seltene Beharrlichkeit bei allen seinen Forschungen, die mühevollen Sorgfalt, womit er jeden Gegenstand bearbeitete und über Substanzen Aufschluss gab, deren Untersuchung hin und wieder zunächst keinen Anhaltspunkt für die Entscheidung der wichtigeren Fragen der Chemie zu geben schienen, konnten nur hervorgehen aus der richtigen, aber so oft hintangesetzten Erkenntniss, dass sich die Wissenschaft als Ganzes allein durch ein gleichmässiges Fortbilden aller einzelnen, auch der kleinsten ihrer Theile mit Sicherheit entwickeln kann; dass jede einzelne Thatsache der Chemie, ist sie anders nur mit Zuverlässigkeit constatirt, auch für die Theorie von Wichtigkeit ist, und dass, wenn sich auch an sie zunächst keine

theoretische Forschung anlehnt, sie ein solches Interesse noch gewinnen muss, weil keine Thatsache ausser dem mannichfachen Verband mit theoretischen Fragen stehen kann; dass endlich die Auffindung und genaue Ermittlung der Thatsachen der Entwicklung jeder Theorie vorhergehen muss, und ein solches Vorarbeiten nützlicher ist, als die Aufstellung von theoretischen Ansichten über Gegenstände, welche eine verschiedenartige Deutung zulassen, ohne dass Eine Ansicht jetzt noch bestimmt als die wahrscheinlichere erkannt werden könnte Mit diesem unverbrüchlichen Festhalten an der Erfahrung suchte Berzelius stets noch geltend zu machen, dass einer theoretischen Ansicht, die einmal in die Wissenschaft aufgenommen ist, so lange getreu zu bleiben sei — wenn sich auch eine andere gleich wahrscheinliche dafür aufstellen liesse —, bis für diese letztere überwiegende Gründe geltend gemacht werden können. In der theoretischen Chemie Consequenz und Einheit der Ansichten als die nothwendigste Bedingung sicherer Fortbildung, des Verständnisses und der Verbreitung der Wissenschaft erkennend, widerstand Berzelius vielen Neuerungen, welche, wenn auch von ihm als scharfsinnig anerkannt, ihm doch nicht mehr Wahrscheinlichkeit, als die älteren Ansichten, zu bieten und zudem diese letzteren nicht ganz ersetzen zu können schienen; und für besser hielt er es alsdann, der älteren Ansicht ganz getreu zu bleiben, als diese in einigen Fällen beizubehalten, und in anderen, mit diesen als analog anerkannten, eine neue Vorstellungsweise anzunehmen“ ⁸⁾.

Mit diesen Worten charakterisirt H. Kopp die Methode der Forschung Berzelius'; ich darf wohl hinzufügen, dass mir dieselbe als die maassgebende erscheint. Ich werde deshalb bei Prüfung der Methoden der modernen Chemie die hier ausgesprochenen Grundsätze als Maassstab anlegen. Gerade bei den inductiven Wissenschaften, wo jeder Tag Neues oder sogar Ueberraschendes bringt oder bringen kann, ist es nothwendig, dass eine auf dem Boden der Thatsachen geschaffene und als wissenschaftlich anerkannte Theorie nicht mit jeder neuen Erfahrung, wenn sich letztere auch nicht sofort auf jene zurück-

führen lässt, aufgeben werde. Die Wissenschaft läuft sonst Gefahr in den Zustand der Anarchie zu gerathen.

Bemerkungen.

1) Lehrbuch der Chemie von J. J. Berzelius. V. Auflage, I. Bd., S. 30 bis 118. Alle Citate sind dieser Auflage entnommen.

2) Ebendasselbst S. 674.

3) Nur die Verbindungen der Basen mit Wasser nennt Berzelius Hydrate. „Die Endigung at in dieser Benennung drückt aus, dass das Wasser in der Verbindung eine elektronegative Rolle spielt, während es in den wasserhaltigen Säuren den elektropositiven Bestandtheil, d. h. die Basis der Verbindung, ausmacht, so dass also hier die Anwendung des Namens Hydrat den Principien der Nomenclatur entgegen sein würde.“ Lehrbuch Bd. 1, S. 456. Eine solche Feinheit der Bezeichnung ist uns, Dank den modernen Bestrebungen, welche Alles über einen Kamm scheeren, allerdings längst abhanden gekommen.

4) H. Kopp: Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit S. 310 u. f.

5) Berzelius' Lehrbuch Bd. 3, S. 1161.

6) Ebendasselbst S. 1177.

7) H. Kopp, Geschichte der Chemie. Bd. 1, S. 394.

8) Ebendasselbst S. 395.

V.

Elektrolytische Untersuchungen von Faraday. Die Annahme Faraday's, dass das Gesetz der elektrolytischen Actionen die elektrochemische Theorie bestätige. Berzelius' Entgegnung. Theorie des flüssigen Aggregatzustandes nach Clausius. Elektrolyse der Salze nach Berzelius' Auffassung; dieselbe den Thatsachen widersprechend; Daniell's Erklärung; zu weitgehende Folgerung.

Im Jahre 1833 veröffentlichte der englische Physiker Faraday eine grössere Reihe von Versuchen, welche das Verhalten geschmolzener und gelöster Stoffe unter Einwirkung des elektrischen Stromes zum Gegenstand hatten. Es ging aus diesen zunächst hervor, dass, wenn man Wasser dem elektrischen Strom unterwirft, eine Menge von demselben zersetzt wird, welche genau der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional ist; es ergab sich dann weiter, dass dieser Satz auf alle Substanzen Anwendung findet, welche überhaupt Elektrolyte sind.

Bei Vergleichung der Gewichtsmengen der zersetzten Substanzen und der ausgeschiedenen Ione gelangte Faraday zu dem zweiten wichtigen Satze, dass sowohl erstere als letztere in dem Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte zu einander stehen, derselbe Strom, welcher fähig ist ein Aequivalent Wasser $= \text{HO} = 9$; ein Aequivalent $\text{O} = 8$ zu zersetzen, ist auch fähig ein Aequivalent Zinnchlorür $\text{Sn Cl} = 94.5$ und ein Aequivalent Chlorblei $\text{Pb Cl} = 139.0$ zu zersetzen; die an der Kathode aus-

48 Faraday's elektrolytische Untersuchungen.

geschiedenen Mengen von Wasserstoff, Zinn und Blei verhalten sich dann wie $1:59.0:103.5$; die an der Anode ausgeschiedenen Mengen von Sauerstoff und Chlor stehen in dem Verhältniss von $8:35.5$; es sind dies in beiden Fällen die Aequivalentgewichte genannter Elemente.

Diese Thatsachen sind auf den ersten Blick mit dem unter zweitens vorgetragenen Satze der elektrochemischen Theorie unvereinbar. Denn nach diesem ist das Vereinigungsbestreben bestimmt durch die Intensität der entgegengesetzten Polkräfte, und die Kraft, welche die verbundenen Körper zusammenhält, ist eine Folge derselben. Nun geht aber aus Faraday's Versuchen hervor, dass die Elemente in ihren verschiedenen Verbindungen mit gleicher Kraft vereinigt sein müssen, weil sie in dem Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte durch elektrische Ströme von gleicher Stärke aus ihren Verbindungen gelöst werden.

Faraday scheint sich dieses Umstandes zunächst nicht bewusst geworden zu sein; es war seine Art nicht, in die Anschauungsweise anderer Forscher tiefer einzudringen; seine höchst originellen und präzisen Versuche fanden durch ihn auch stets eine originelle Auffassungsweise. Dass Faraday die elektrochemische Theorie nicht bedroht glaubte, scheinen nachfolgende Aussprüche zu beweisen. „Es ist klar, dass alle die Fälle, wo keine Zersetzung eintritt, vom Mangel an Leitung abhängen; doch wird dadurch keineswegs das Interesse verringert, welches erregt werden muss, wenn man sieht, ein wie grosser Unterschied in der Wirkung nicht durch die Natur, sondern bloss durch das Verhältniss der Elemente hervorgebracht wird, besonders wenn irgend ein Versuch gemacht wird zur Erläuterung und Auseinandersetzung der schönen, von Sir Humphry Davy aufgestellten und von Berzelius und anderen ausgezeichneten Physikern erläuterten Theorie, dass die gewöhnliche chemische Verwandtschaft bloss das Resultat der elektrischen Anziehungen unter den Körpertheilchen sei“ ¹⁾.

Was das Verhältniss anbetrifft, welches besteht zwischen der elektrolytischen Zersetzbarkeit und der Zusammensetzung,

so ist zu bemerken, dass Faraday damals das Gesetz der elektrolytischen Actionen in seinem ganzen Umfange noch nicht kannte; er war der Ansicht, dass eine Elektrolyse nur dann eintritt, wenn die Aequivalente der Elemente in den Verbindungen enthalten sind, dass sie in dem Verhältnisse 1:1 stehen, weil „die elementaren Ione nur in gleich viel elektrochemischen Aequivalenten und nicht in Multiplis derselben zu den Elektroden gehen können“²⁾.

Es war dies eine Ansicht, die durch die Untersuchungen von Daniell und Müller, Buff, Becquerel und Anderen als nicht zutreffend erwiesen wurde³⁾.

In vorerwähnter Hinsicht erscheinen noch folgende Bemerkungen Faraday's von Interesse. „Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich die Lehre von der bestimmten elektrochemischen Action für äusserst wichtig halte. Durch ihre Thatsachen berührt sie unmittelbarer und inniger als es irgend eine frühere Thatsache oder eine Reihe von Thatsachen gethan, die schöne Idee, dass die gewöhnliche chemische Verwandtschaft eine blosse Folge sei der elektrischen Anziehungen zwischen den Theilchen verschiedenartiger Substanzen; und wahrscheinlich wird sie uns zu Mitteln führen, durch welche wir im Stande sind, das, was gegenwärtig dunkel ist, aufzuklären, und entweder die Wahrheit dieser Idee vollständig zu erweisen oder das, was etwa ihre Stelle einnehmen könnte, auseinander zu setzen. Ein sehr grosser Nutzen der elektrochemischen Aequivalente wird der sein, mittelst ihrer in zweifelhaften Fällen zu entscheiden, welches das wahre chemische Aequivalent oder bestimmte Proportional oder Atomgewicht eines Körpers sei. Denn ich habe eine solche Ueberzeugung, dass es die nämliche Kraft sei, welche die elektrochemische Zersetzung und die gemeine chemische Anziehung beherrscht, bin so überzeugt von dem überwältigenden Einfluss derjenigen Naturgesetze, welche die erstere bestimmt machen, dass ich keinen Anstand nehme zu glauben, auch die letztere sei ihnen unterthan“⁴⁾.

Dann ferner: „Die Harmonie, welche diese Theorie von der bestimmten Entwicklung und der entsprechenden bestimm-

50 Berzelius und die elektrolytischen Actionen.

ten Wirkung der Elektricität einführt in die verwandten Theorien von bestimmten Proportionen und von der elektrochemischen Affinität, ist sehr gross. Ihr gemäss sind die äquivalenten Gewichte der Körper einfach diejenigen Mengen von ihnen, welche gleiche Elektricitätsmengen enthalten oder gleiche elektrische Kräfte besitzen. Es ist die Elektricität, welche die Aequivalentzahl bedingt, weil sie die Verbindungskraft bedingt. Oder, wenn wir die Atomentheorie annehmen, sind es die in ihrer gewöhnlichen chemischen Action zu einander äquivalenten Atome der Körper, welche im natürlichen Zustande mit gleichen Mengen von Elektricität verknüpft sind Ich kann nicht umhin hier an die schöne Idee zu erinnern, welche, glaube ich, Berzelius in der Entwicklung seiner Ansichten über die elektrochemische Theorie der Affinität ausgesprochen hat, dass nämlich Wärme und Licht, die bei kräftigen Verbindungen entwickelt werden, die Folge der in dem Momente der Verbindung stattfindenden elektrischen Entladung sind“ ⁵⁾.

Berzelius dagegen, der für die Anschauungen Anderer ein feines Verständniss hatte, erkannte sofort die Tragweite dieser Entdeckungen, er ersah seine elektrochemische Theorie bedroht und war bemüht, die Folgerungen, welche aus dem Gesetz der festen elektrolytischen Actionen gezogen werden konnten, abzuschwächen. Er versucht dies in folgender Weise: „Diese Naturforscher nehmen auch an, dass wenn ein und derselbe hydroelektrische Strom nach einander durch mehrere einzelne zusammengesetzte, flüssige Körper geht und sie zersetzt, die relative Anzahl von getrennten Atomen oder Mischungsgewichten bei allen gleich ist, aus welchen verschiedenen Grundstoffen sie auch zusammengesetzt sein mögen, so dass nach dieser Annahme derselbe elektrische Strom, welcher ein Atom Silber von einem Atom Sauerstoff scheidet, auch ein Atom Kalium von einem Atom Sauerstoff trennt, während die erstere Verbindung eine der losesten, die letztere eine der festesten ist, die wir kennen. Als factischen Beweis dafür führt Faraday an, dass ein und derselbe hydroelektrische Strom, der zuerst durch Wasser und hernach durch geschmolzenes Chlorblei gegangen ist, aus

beiden an der negativen Seite gleiche Mischungsgewichte Blei und Wasserstoff abgeschieden habe. Die Vereinigungskraft zwischen Blei und Chlor und zwischen Sauerstoff und Wasserstoff sind der Grösse nach nicht bedeutend von einander verschieden; ausserdem sind die Versuche mit zu kleinen Quantitäten angestellt, um aus den gefundenen Quantitäten ein Resultat ziehen zu können, welches sich allgemein auf alle Verbindungen anwenden liesse, sie mögen auf grosser oder kleiner Vereinigungskraft beruhen. Es ist durchaus zu früh, auch nur vermuthungsweise die Zulässigkeit dieses Resultates für ein allgemein geltendes Naturgesetz anzunehmen. Gleichwohl hat man schon angefangen, dies zu thun, und hat es das Gesetz der fixen elektrolytischen Actionen genannt. Es zeigt sich sogleich, dass dieses Gesetz auf dem angenommenen Satz beruht, dass ein flüssiger Körper den elektrischen Strom nicht anders als durch Trennung der Bestandtheile leiten könne; aber wenn dies nicht als eine Naturnothwendigkeit angenommen werden kann, und wenn geschmolzene Körper in dem Maasse ihres grösseren Leitungsvermögens und dem ungleichen Grade von Vereinigungskraft, die ihre Bestandtheile zusammenhält, einem grösseren oder kleineren Theil des elektrischen Stromes den Durchgang gestatten, ohne dass dieser Theil Zersetzung bewirkt, so findet keine Vergleichung statt zwischen der Quantität dessen, was in ungleichen Körpern getrennt wird, und der Grösse des Stromes. Das Gesetz der fixen elektrolytischen Actionen erfordert ausserdem eine Menge von Annahmen, welche die Wahrscheinlichkeit gegen sich haben, wie z. B. dass keine andere Verbindungen als die der ersten Ordnung von dem elektrischen Strom getrennt werden können, und dass, wenn die Versuche zeigen, dass auch andere zerlegt werden, dies secundär ist in Folge des Vereinigungsstrebens des Wasserstoffs an der negativen und des Sauerstoffs an der positiven Seite, indem diese hier, so wie sie aus dem Wasser frei werden, neue Verbindungen eingehen; Schlüsse, die nur einer kleinen Anwendung von Logik bedürfen, um verworfen zu werden“⁶⁾.

Berzelius stützt sich hier, wie wir sehen, hauptsächlich

auf die Fälle, welche Faraday als nicht bestimmt durch das Gesetz der festen elektrolytischen Actionen angesehen hatte. Indess ist durch die Arbeiten der eben genannten Physiker auch für diese Fälle das Gesetz als ein gültiges nachgewiesen worden.

Es lag also ein Widerspruch der elektrochemischen Theorie mit bestimmten Thatsachen vor; trotzdem aber wäre es vorzeitig gewesen, diese in ihren Grundzügen und ihrem Aufbau so befriedigende Theorie sofort zu verwerfen. Denn man entgeht diesem Widerspruch vollkommen, wenn man bei der Deutung der Thatsachen der Elektrolyse von der Theorie ausgeht, welche Clausius über die Natur des flüssigen Aggregatzustandes aufgestellt und welche er zur Erklärung der Elektrolyse folgendermaassen formulirt hat. In dem Molecül einer flüssigen Verbindung sind die Atome (Theilmolecüle) nicht mehr fest mit einander verbunden. Die Molecüle oscilliren in weiten Bahnen, und es kommt vor, dass das positive Ion eines Molecüls von dem negativen eines anderen mehr angezogen wird als von seinem eigenen und sich deshalb mit jenem verbindet. Die abgeschiedenen Ione verbinden sich entweder mit einander oder sie setzen ihren Weg getrennt fort, stossen auf andere in Spaltung begriffene Molecüle und verbinden sich mit den Ionen dieser. Es sind also in einer Flüssigkeit die Molecüle überhaupt schon in einer Zersetzung und in einem fortwährenden Austausch ihrer Bestandtheile begriffen. Diese Ansicht von Clausius, bemerkt Wüllner⁷⁾, verdient um so mehr Beachtung, als sie nicht besonders zur Erklärung der Elektrolyse ersonnen ist, sondern nur eine weitere Durchführung der Ansicht ist, die sich Clausius bereits bei seinen Untersuchungen über mechanische Wärmetheorie ergeben hatte.

Dem Chemiker wird diese Auffassung deshalb in hohem Grade einleuchtend erscheinen, weil sie eben den bestehenden Widerspruch löst; der Physiker wird noch einen weiteren Vorzug darin finden, weil sie erklärt, warum selbst die minimalsten Mengen eines Stromes noch eine elektrolytische Wirkung ausüben; der Strom kann nur eine die Richtung der Ione be-

stimmende Wirkung haben, nicht aber kann er gleichzeitig auch trennend oder anziehend wirken.

Andere, später entdeckte Thatsachen der Elektrolyse griffen zwar nicht die Grundlage der Berzelius'schen Auffassung an, wohl aber sprachen sie gegen die von ihm aufgestellte Theorie der Säuren und Salze. Zersetzt man nämlich ein Salz, z. B. schwefelsaures Kali, K O, S O_3 , in Wasser gelöst durch den hydroelektrischen Strom, so entwickelt sich an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff; es ist dies nach Berzelius eine Folge der Zersetzung des Wassers. Zugleich aber wird nach ihm das schwefelsaure Kali zersetzt und getrennt in Kali, welches zu dem Leiter der negativen Elektricität, der Kathode, geht, und in Schwefelsäure, die sich an der Anode abscheidet.

Enthält dagegen die Flüssigkeit ein Salz aufgelöst, dessen Bestandtheile sich leichter zersetzen lassen, als Wasser, so bleibt das Wasser unverändert und der leichter zersetzbare Körper wird in seine Bestandtheile zerlegt. So wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt in Metalloxyd und Schwefelsäure, und das Metalloxyd wieder in Metall und Sauerstoff, so dass an dem einen Pol Sauerstoff und Schwefelsäure, an dem anderen Metall zur Ausscheidung kommen. Dies war Berzelius' Erklärung der Elektrolyse der Salze und sie entsprach vollkommen seinen Vorstellungen, welche er sich von der Constitution eines Salzes gebildet hatte⁸⁾.

Diese Erklärung war aber unrichtig, wie folgender Versuch gezeigt hatte. Man leitete den galvanischen Strom gleichzeitig durch einen Zersetzungsapparat mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali und durch ein Voltameter mit angesäuertem Wasser; es ergab sich nun, dass durch den Strom in beiden Zersetzungsapparaten genau dieselbe Menge Wasserstoff und Sauerstoff erhalten wurde; in dem Voltameter hätte der Strom nur das Wasser zersetzt, in der Zersetzungszone mit schwefelsaurem Kali hätte er nach Berzelius das Kali von der Schwefelsäure getrennt und dann ausserdem noch die gleiche Menge Wasser zersetzt; er hätte also in dieser Zelle

54 Daniell und seine Wasserstoffsäurentheorie.

die doppelte Arbeit geleistet als im Voltameter, was ein Widerspruch ist.

Daniell, der auf diese Thatsachen zuerst die Aufmerksamkeit gelenkt hatte, sah sich deshalb veranlasst, eine von der Berzelius'schen Auffassung abweichende Ansicht von der Zusammensetzung der Salze und Säuren aufzustellen. Daniell nahm an, dass die Sauerstoffsäuren nach Analogie der Wasserstoffsäuren zusammengesetzt seien, in der Weise, dass in der Sauerstoffsäure das halogene Element durch einen den gesammten Sauerstoff enthaltenden Atomcomplex vertreten sei; die Schwefelsäure war nach ihm HSO_4 , Wasserstoff vereinigt mit dem Radical Oxysulphion, Oxysulphionwasserstoffsäure; die Salpetersäure ist HNO_6 , Oxynitronwasserstoffsäure u. s. w. In den entsprechenden Salzen findet sich der Wasserstoff durch ein Metall vertreten.

Bei der Elektrolyse der Salze findet dann stets eine Trennung in Metall, welches an der Kathode sich ausscheidet, und in den sauerstoffhaltigen Complex, z. B. NO_6 , SO_4 , statt, der an der Anode in Sauerstoff und Säure (SO_3 , NO_5) zerfällt.

Die Wasserstoffsäurentheorie, welche aus chemischen Rücksichten aufgestellt wurde, fasst die Säuren und Salze ganz analog constituirt auf; die Bedenken, welche gegen diese geltend zu machen sind, werden in gleichem Maasse gegen die aus physikalischen Thatsachen hervorgegangene zu erheben sein. Hier dürfte nur daran zu erinnern sein, dass die Spaltungsproducte, welche durch chemische oder physikalische Einwirkung auf eine Verbindung erhalten werden, niemals zu einem allgemein gültigen Schluss auf die Constitution einer Verbindung berechtigen. Denn die Art der Spaltung ist bedingt durch die Natur der Verbindung und durch die Natur des Spaltungsmittels. Wirft man nun die Frage auf, unbeirrt durch jede Theorie: welcher Art werden die Producte sein, welche durch Einwirkung des hydroelektrischen Stroms auf einen Elektrolyten entstehen? so wird die Antwort die sein: es werden schliesslich solche Producte entstehen, welche entweder einfach sind oder welche sich wegen ihres Aggregatzustandes oder als Nichtelektrolyte der

zerlegenden Kraft des Stromes entziehen. Nun entstehen z. B. durch Elektrolyse des schwefelsauren Kupferoxyds Kupfer (Cu), Sauerstoff (O) und Schwefelsäureanhydrid SO_3 ; Kupfer und Sauerstoff sind einfache Stoffe, Schwefelsäureanhydrid ist ein Nichtelektrolyt, daraus allein kann nicht hervorgehen, dass schwefelsaures Kupferoxyd gemäss der Daniell'schen Formel, CuSO_4 , zusammengesetzt ist.

Bemerkungen.

- 1) Poggendorff, Annalen der Chemie und Physik. Bd. 33, S. 316.
- 2) Ebendasselbst S. 499.
- 3) Siehe hierüber Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. II. Aufl. Bd. 4, S. 595.
- 4) Poggendorff, l. c. S. 505.
- 5) Ebendasselbst S. 511.
- 6) Berzelius' Lehrbuch. Bd. 1, S. 99.
- 7) Wüllner, l. c. S. 620.
- 8) Berzelius, l. c. S. 94.

VI.

Lavoisier's Ansicht über die Natur der Säuren. Entdeckung des Chlors, Ansichten über die Natur desselben von Scheele u. s. w., Berzelius' Auffassung. Davy's Wasserstoffsäurentheorie. Liebig's Wasserstoffsäurentheorie. Berzelius' Entgegnungen. Moderne Auffassung der Säuren. Oxydation der Metalle von der Salzbildung. Moderne Nomenclatur.

Von Lavoisier war die Ansicht aufgestellt worden, dass der Sauerstoff ein allen Säuren gemeinsamer Bestandtheil sei, und dass er als das acidificirende Princip derselben anzusehen wäre. Alle Säuren waren nach ihm entweder Verbindungen von Sauerstoff mit bereits bekannten Elementen, so die Kohlensäure, die Schwefelsäure, die Salpetersäure, oder Vereinigungen von Sauerstoff mit noch nicht dargestellten Elementen, wie die Salzsäure, oder Verbindungen von Sauerstoff mit zusammengesetzten Radicalen, wie die organischen Säuren.

Diese Ansicht wurde fast unbestritten angenommen, und bildete eine wesentliche Grundlage der durch Lavoisier eingeführten Richtung.

Im Jahre 1774 entdeckte Scheele das Chlor und betrachtete es im Sinne der phlogistischen Theorie als dephlogistisirte Salzsäure; von den Chemikern der Lavoisier'schen Richtung wurde es als oxydirte Salzsäure betrachtet, während letztere als die niedrigere Oxydationsstufe eines hypothetischen Radicals, Murium oder Muriaticum, galt. Die sogenannten salzsauren Salze wurden analog den anderen Salzen constituirt betrachtet, bestehend aus einer sauerstoffhaltigen Basis und Salzsäure.

Im Jahre 1808 sprachen Gay-Lussac, Thenard und Curaudau die Idee aus, dass das oxydirte salzsaure Gas ein einfacher Körper und das salzsaure Gas eine Verbindung desselben mit Wasserstoff sei. Sie hatten sich vergeblich bemüht, dem oxydirten salzsauren Gas mittelst Kohle den Sauerstoff zu entziehen. Indess stellten sie diese Ansicht nur als eine mögliche hin, hielten selbst die ältere für die richtigere und erklärten alle ihre Versuche, indem sie diese zu Grunde legten.

Im Jahre 1810 veröffentlichte H. Davy eine Abhandlung über denselben Gegenstand, und spricht am Schlusse derselben seine entschiedene Ansicht dahin aus, dass die oxydirte Salzsäure ein einfacher Körper sei, den er Chlorine zu nennen vorschlage, dass das salzsaure Gas die Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff darstelle, und dass das Kochsalz die Verbindung desselben mit Natrium sei, dadurch entstanden, dass sich der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Sauerstoff des Natrons zu Wasser vereinigt habe, und das Chlor in unmittelbare Verbindung mit dem Natrium getreten sei.

Damit war die Einheit des von Lavoisier aufgestellten chemischen Lehrgebäudes durchbrochen, und um dieser willen fand die von Davy vertretene Ansicht nicht überall Zustimmung; zudem war das Chlor das einzige damals bekannte Element, welches mit Wasserstoff eine Säure und mit Metallen salzartige Verbindungen lieferte. Indess fand die neue Ansicht eine bedeutende Stütze in der Entdeckung des Jodes durch Courtois 1811. Gay-Lussac, welcher dasselbe zuerst näher untersuchte, stellte fest, dass dasselbe eine dem Chlor analoge Substanz sei, und hielt es nunmehr für wahrscheinlich, dass beide Körper Elemente wären, ein Zugeständniss, welches er bis dahin noch nicht in diesem Umfange gemacht hatte.

Berzelius dagegen, dem die Einheit der Theorie über Alles ging, und der von jedem chemischen Salze die Uebereinstimmung mit der übrigen chemischen Theorie forderte, war unter den letzten, welche die ältere Ansicht aufgaben. Erst die nähere Kenntniss der Cyanverbindungen, welche sich als

58 Berzelius und seine Ansicht über das Chlor.

dem Chlor analoge herausstellten, bestimmte ihn im Jahre 1823 Chlor und Jod als einfache Körper anzuerkennen.

Die Art und Weise, wie Berzelius die ältere Theorie aufrecht zu erhalten sucht, ist wiederum höchst bezeichnend für seine wissenschaftliche Denkungsart. Bei einer Vergleichung der beiden Theorien gesteht er zu, dass die neue Theorie Wahrscheinlichkeit für sich habe; aber sie setze sich in Widerspruch mit der übrigen chemischen Theorie; wie man erstere auch wende, stets komme man zu Folgerungen, welche mit der letzteren unverträglich seien, und es müsse entweder diese oder jene unrichtig sein. „Ich werde,“ sagt er, „mich aber auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als bis diese Lehre vollkommen consequent und zusammenhängend mit der neuen theoretischen Wissenschaft wird geworden sein, welche man auf den Ruinen der von ihr niedergerissenen chemischen Theorie wird aufgebaut haben. Denn ich fordere unnachsichtlich von einem jeden chemischen Satze, dass er mit der übrigen chemischen Theorie übereinstimme und ihr einverleibt werden könne; im entgegengesetzten Falle muss ich ihn verwerfen; es sei denn, dass die unumstössliche Evidenz desselben eine Revolution in der mit ihm nicht passenden Theorie nothwendig mache.“

In Berzelius tritt hier jener Dogmatismus hervor, den ihm die moderne Schule so unablässig und fast bis zum Ueberdruße vorhält. Es geht aber aus dem Angeführten hervor, dass einem solchen Dogmatismus die Anerkennung nicht versagt werden darf, weil er die Frucht echt philosophischer Denkungsart ist. Der modernen Chemie, welche jenen bei Berzelius so geschickt hervorzuheben weiss, lässt sich nachweisen, dass sie bei Aufstellung ihrer Theorien in noch weit höherem Grade dogmatisch verfährt, aber ohne dabei von einem solchen Grade philosophischer Einsicht und logischer Consequenz geleitet zu sein. Während die classische Schule bestrebt ist, der Wissenschaft einen einheitlichen Charakter aufzuprägen, trägt die moderne so zu sagen einen individuellen. Jede neue Ansicht findet Aufnahme, wenn sie nur einen neuen Gesichtspunkt aufstellt, gleichviel ob jener mit den übrigen Ansichten sich verträgt oder nicht.

Nachdem Berzelius die elementare Natur der halogenen Stoffe anerkannt hatte, wurde fast von keiner Seite mehr Einspruch dagegen erhoben; nur Schönbein, der berühmte Entdecker des Ozons, hielt bis zu seinem Tode die Ueberzeugung fest, dass sie zusammengesetzt seien.

Es war sonach die Existenz zweier Säuren allgemein anerkannt worden; man unterschied Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren, Haloidsalze und Amphidsalze. Den Unterschied zwischen beiden Reihen aufzuheben und beide unter einem Gesichtspunkte wieder aufzufassen, versuchte zuerst Davy.

In seinen Untersuchungen über die wasserfreie Jodsäure (JO_5 ; $\text{O} = 8$), welche derselbe 1815 veröffentlichte, zeigte er, dass dieser Substanz die Eigenschaften einer Säure fehlen, dass sie diese erst erhalte, wenn sie mit Wasser verbunden sei. Es sei deshalb nicht unwahrscheinlich, dass der Wasserstoff des Wassers den Charakter der Säure bedinge; denn nehme man den gesamten Sauerstoff weg, so verbleibe noch eine starke Säure, der Jodwasserstoff; man könne deshalb die mit Wasser verbundene Jodsäure als ternär zusammengesetzt betrachten, bestehend aus Wasserstoff, Jod und Sauerstoff, worin der Wasserstoff eine den Charakter der Säure bestimmende Rolle spiele. Aehnliche Betrachtungen stellte Davy über die überoxydirt salzsauren d. h. chlorsauren Salze an. Das Chlorkalium sei ein neutraler Körper und verliere diesen Charakter nicht, wenn auch sechs Proportionen Sauerstoff in die Verbindung eintreten. Ebenso sei die Chlorwasserstoffsäure eine starke Säure, und behalte diese Eigenschaft auch bei Zuführung von Sauerstoff. Man habe deshalb kein Recht zu sagen, dass das Chlor mit Sauerstoff eine Säure bilden könne, so lange nicht eine nur aus Chlor und Sauerstoff bestehende Verbindung erhalten sei, welcher der Charakter einer Säure zukomme. Ueberhaupt sei nicht ein bestimmtes Element die Ursache des Sauerseins.

Aehnliche Ideen sprach Dulong aus in einer Untersuchung über die Oxalsäure, welche er als bestehend aus Kohlensäure und Wasserstoff ansah: bei der Salzbildung vereinige sich dieser

mit dem Sauerstoff der Basis zu Wasser, das entstandene Salz sei dann eine Verbindung von Kohlensäure und Metall.

Im Jahre 1838 veröffentlichte Liebig eine Abhandlung¹⁾, welche für die Wasserstoffsäurentheorie von fundamentaler Bedeutung ist.

Die Abhandlung zerfällt in drei Abschnitte; der erste theilt die Resultate der Untersuchung elf organischer Säuren mit; er enthält nur Thatsächliches; der zweite behandelt die Deutung der Thatsachen, die „Theorie“. Aus den vorhergehenden Versuchen gehe hervor, dass unsere Vorstellungen über die Constitution vieler Säuren geändert werden müssen. Man habe bis jetzt als ein Atom Säure diejenige Menge betrachtet, welche sich mit einem Atom Basis vereinigen könne. Diese Vorstellung sei falsch für neun organische Säuren, sowie für die Phosphorsäure und Arsensäure.

Die gewöhnliche Phosphorsäure enthalte auf ein Atom Basis $\frac{2}{3}$ Atom Phosphor und $1\frac{2}{3}$ Atom Sauerstoff. Da diese Verhältnisse sich im Widerspruch befinden mit der atomistischen Theorie, so müssen in den phosphorsauren Salzen auf ein Atom Phosphorsäure drei Atome Basis enthalten sein.

Die pyrophosphorsauren Salze enthielten zwei Atome Basis, da auf ein Atom Basis in diesen 1 Atom Phosphor und $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff enthalten seien. Die Metaphosphorsäure neutralisire auf ein Atom Phosphor und fünf Atome Sauerstoff nur ein Atom Basis.

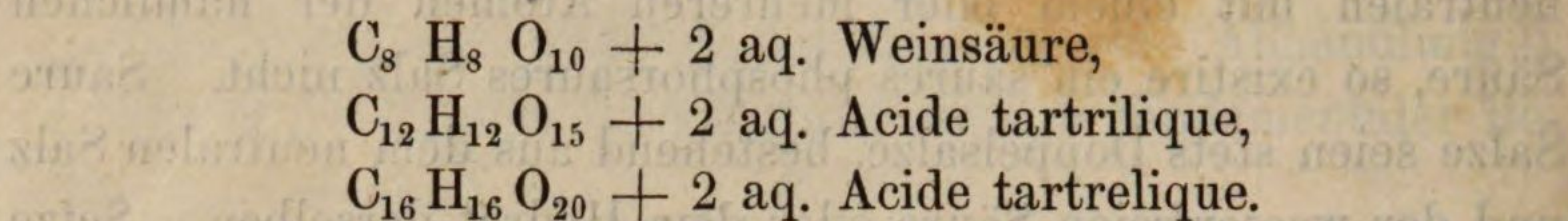
Die Verschiedenheit in den Modificationen der Phosphorsäure werde von ihrem verschiedenen Wassergehalt abgeleitet, in der Weise, dass die Fähigkeit, drei Atome Basis zu binden, abhängig sei von den drei Atomen Hydratwasser, die in den Salzen durch die drei Atome Basis vertreten seien. Aber diese Erklärung weise nur die Beziehungen nach, in welchen die Hydrate zu den Salzen stehen; aber sie gebe darüber keinen Aufschluss, warum das Hydrat der einen Säure drei, das der anderen ein oder zwei Atome Wasser enthält, warum die Säure mit einem Atom Wasser die verlorenen zwei Atome Wasser nicht augenblicklich wieder aufnimmt, wenn man sie damit zusammenbringt.

Welches Salz der Phosphorsäure neutral ist, wisse man nicht. Verstehe man unter einem sauren Salz die Verbindung eines neutralen mit einem oder mehreren Atomen der nämlichen Säure, so existire ein saures phosphorsaures Salz nicht. Saure Salze seien stets Doppelsalze, bestehend aus dem neutralen Salz und der wasserfreien Säure oder dem Hydrat derselben. Setze man zu saurem schwefelsaurem Kali Natron, so theile sich das saure Salz in zwei neutrale, in Glaubersalz und schwefelsaures Kali. Bringe man dagegen zu saurem phosphorsaurem Natron eine gewisse Menge Kali, so bilde sich phosphorsaures Natronkali, vollkommen analog in seiner Zusammensetzung dem sauren Salz; ein Atom von den zwei vorher darin enthaltenen Atomen Wasser ist ersetzt durch Kali, das zweite bleibt in der Zusammensetzung des neuen Salzes; es ist keine Verbindung von zwei neutralen Salzen, es ist kein Doppelsalz.

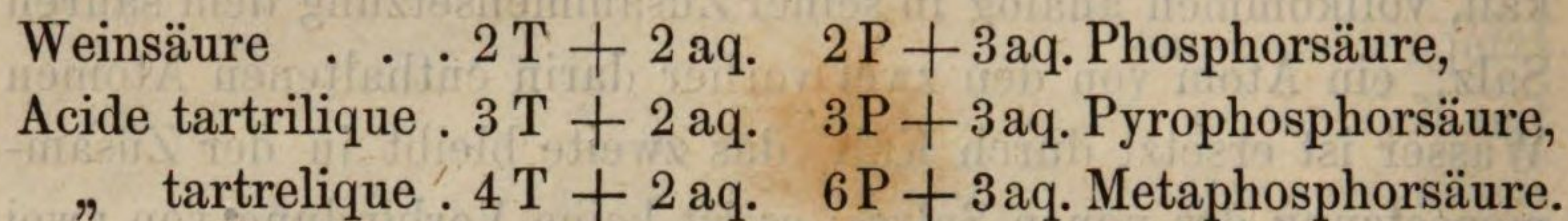
„Dieses Verhalten trennt die Phosphorsäure und Arsensäure von der grösseren Zahl aller anderen Säuren; in ihrer Eigenschaft, sich mit mehreren Atomen Basis zu verbinden, liegt an und für sich die Fähigkeit, Salze derselben Classe mit verschiedenen Basen zu bilden, verschieden von denen, die man Doppelsalze nennt. Ich betrachte diesen Charakter als entscheidend für die Constitution dieser und aller Säuren, welche ähnliche Verbindungen wie die Phosphorsäure bilden.“ Viele organische Säuren, namentlich die Cyanursäure, Meconsäure, Gerbsäure und Citronensäure, verhielten sich ebenso. Liebig zeigt nun, dass dies in der That der Fall ist. So erleide die Weinsäure beim Schmelzen in einer Temperatur, wobei sie noch keine Zersetzung erleide, unter Verlust von Wasser eine Veränderung, wodurch ihre Sättigungscapacität vermindert werde. Diese Veränderung sei absolut von derselben Art, welche die Phosphorsäure unter denselben Umständen erleide. Die eine enthalte auf ein Atom Basis oder auf ein Atom Wasser eine Säure, welche nach der Formel $C_6H_6O_{7\frac{1}{2}}$, die andere auf dieselbe Quantität Basis oder Wasser eine Säure, welche nach der Formel $C_8H_8O_{10}$ zusammengesetzt ist. Drücke man nun die Constitution dieser Säuren auf eine richtigere Weise aus, indem man die Mengen

62 Die Wasserstoffsäurentheorie von Liebig.

von Basen oder Wasser in ihren Verbindungen gleich annehme, so habe man:



Die Aehnlichkeit dieser Säuren mit den Phosphorsäuren falle deutlich in die Augen, wenn man ihre Formeln neben einander setze. Bezeichne man $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_{10}$ mit 2 T, Phosphorsäure mit 2 P, so ist:



Man sehe hier deutlich, dass die Verwandlung der Weinsäure in die andere Säure darauf beruhe, dass in die Zusammensetzung derselben die Hälfte der Elemente der wasserfreien Weinsäure, und in die zweite die doppelte Menge dieser Elemente eingegangen sei, ohne dass sich die Sättigungscapacität erhöht habe.

Durch Erhitzung auf 250° verliere der Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kali) zwei Atome Wasser von der als wasserfrei angenommenen Säure. Die zwei Atome Sauerstoff, die dieses Salz mehr enthalte als die übrigen weinsauren Salze, haben an der Abscheidung dieser zwei Atome Antheil. Die Annahme von fertig gebildetem Wasser in der als wasserfrei geltenden Weinsäure würde zu unwahrscheinlichen Voraussetzungen führen. Es bleibe nichts anderes übrig, als die Ausscheidung von Wasser aus dem getrockneten Brechweinstein einer partiellen Reduction des Antimonoxyds zuzuschreiben, und das Vorhandensein einer Basis in dem Zustande von Metall in der Verbindung einer sauerstoffhaltigen Säure lasse sich für gewisse Verbindungen nicht als Hypothese betrachten.

Man könnte die Säuren eintheilen in einbasische, zweibasische und dreibasische. Unter einer zweibasischen Säure würde man eine solche verstehen, deren Atom sich mit zwei

Atomen Basis vereinigt, in der Art, dass diese beiden Atome Basis zwei Atome Wasser in der Säure ersetzen.

In dem mit Hypothese betitelten Theil der Abhandlung bemerkt Liebig: Ich weiss kaum, ob diese Entwicklungen zusammengenommen eine Theorie genannt werden können, denn sie scheinen mir etwas genauer betrachtet kaum etwas mehr als ein dürftiger Ausdruck für dasjenige zu sein, nicht was der Geist sieht, sondern was unsere Augen sehen.

Man sehe, dass die Sättigungscapacität einer grossen Anzahl Säuren abnehme mit der Abscheidung dieses sogenannten basischen Wassers, und man könne nicht begreifen, woher es komme, dass dieses Wasser nicht wieder aufgenommen werde, wenn man die modificirte Säure mit Wasser wieder zusammenbringe. Man begnüge sich damit zu sagen, die Säure sei modificirt worden, ohne nach der Ursache dieser Aenderung zu fragen.

In dem bei 250° getrockneten Brechweinstein werden durch zwei Atome Sauerstoff, den dieses Salz mehr enthalte als die anderen weinsauren Salze, vier Atome Wasserstoff in der Form von Wasser ausgeschieden, die sich nicht als Wasser in der Säure befanden. Unsere gewöhnlichen Ansichten reichten aber nicht hin, um diese Thatsache zu erklären.

Neben der jetzt herrschenden Ansicht über die Constitution der Säuren bestehe noch eine andere, welche Davy für die Chlor- und Jodsäure, Dulong für die Oxalsäure aufgestellt habe. Die eigenen Worte Liebig's sind: „Ich wage kaum zu gestehen, dass ich seit Jahren schon mir Mühe gegeben habe, Beweise zur Begründung dieser Hypothese aufzufinden, indem in ihr selbst, so verkehrt und widersinnig sie auch erscheinen mag, eine tiefe Bedeutung liegt, insofern sie alle chemischen Verbindungen überhaupt in eine harmonische Beziehung mit einander bringt, insofern sie die Schranke niederreisst, welche von uns zwischen den Verbindungen der Sauerstoff- und Haloid-salze gezogen worden ist.“

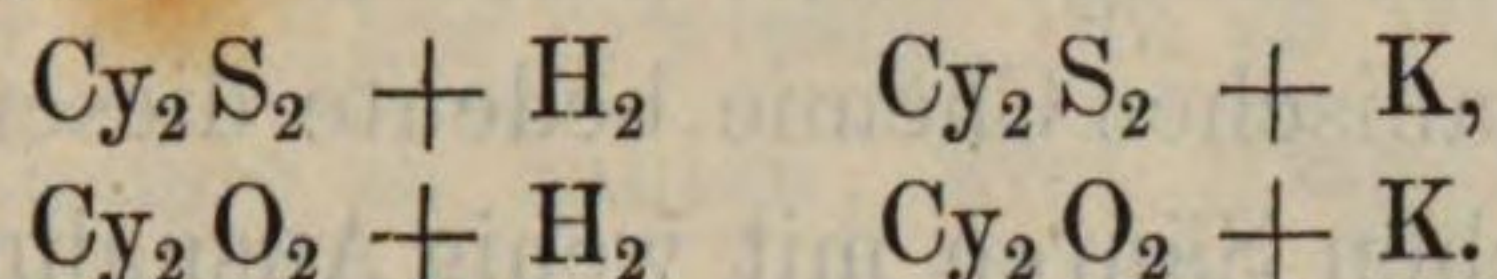
Die Versuche, die in dem Vorhergehenden beschrieben sind, seien aus dem Verfolg dieser Ansichten entsprungen.

Dehne man die Ansicht von Davy auf die Schwefelsäure aus, so ist das Schwefelsäurehydrat eine Wasserstoffsäure: $\text{SO}_4 + \text{H}_2$. In dieser Säure wird der Wasserstoff vertreten durch Metalle, $\text{SO}_4 + \text{K}$, schwefelsaures Kali. Beim rechten Anblick besitze diese Formel etwas Unnatürliches. Das Kalium zeichne sich durch eine so eminente Neigung aus, sich mit Sauerstoff zu verbinden; man könne es nicht über sich gewinnen, es in dieser Form verbunden zu denken. Aber hieran sei nur die Gewohnheit schuld, die uns unbewusst verführe, die Eigenschaften eines Körpers zu übertragen in die Verbindung, die er eingegangen ist.

Wie das Schwefelcyankalium zusammengesetzt sei, darüber habe man zweierlei Ansichten. Nach der einen Ansicht ist die Schwefelblausäure eine Verbindung von Schwefelwasserstoff, $\text{S} + \text{H}_2$, mit Schwefelcyan, Cy_2S , nach der anderen enthält sie ein eigenthümliches Radical, Cy_2S_2 , verbunden mit einem Aequivalent Wasserstoff. Die erstere Ansicht entspreche genau der, welche wir gegenwärtig über die Constitution der Schwefelsäure haben, die andere der von Davy. Der ersteren Ansicht entsprechend sei dann das Schwefelcyankalium eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelcyan, $\text{Cy}_2\text{S} + \text{SK}$. Man sei übereingekommen, diese Art der Verbindung für nicht wahrscheinlich zu halten; denn die entsprechende Silber- oder Bleiverbindung könnte durch Schwefelwasserstoff nicht zerlegt werden, wie es in der That geschehe, weil ja das Blei oder Silber schon als Schwefelverbindung darin enthalten sei. Man nehme also an, dass das Schwefelcyankalium das Kalium nicht als Schwefelkalium enthalte, sondern $\text{Cy}_2\text{S}_2 + \text{K}$ sei. So komme man zu dem Schlusse, der beim schwefelsauren Kali uns so unwahrscheinlich vorkomme. Nun sei aber die Verwandtschaft des Kaliums zum Schwefel kaum geringer als die zum Sauerstoff, und doch könne dieses Metall in einer Schwefelverbindung existiren, ohne darin als Schwefelkalium enthalten zu sein.

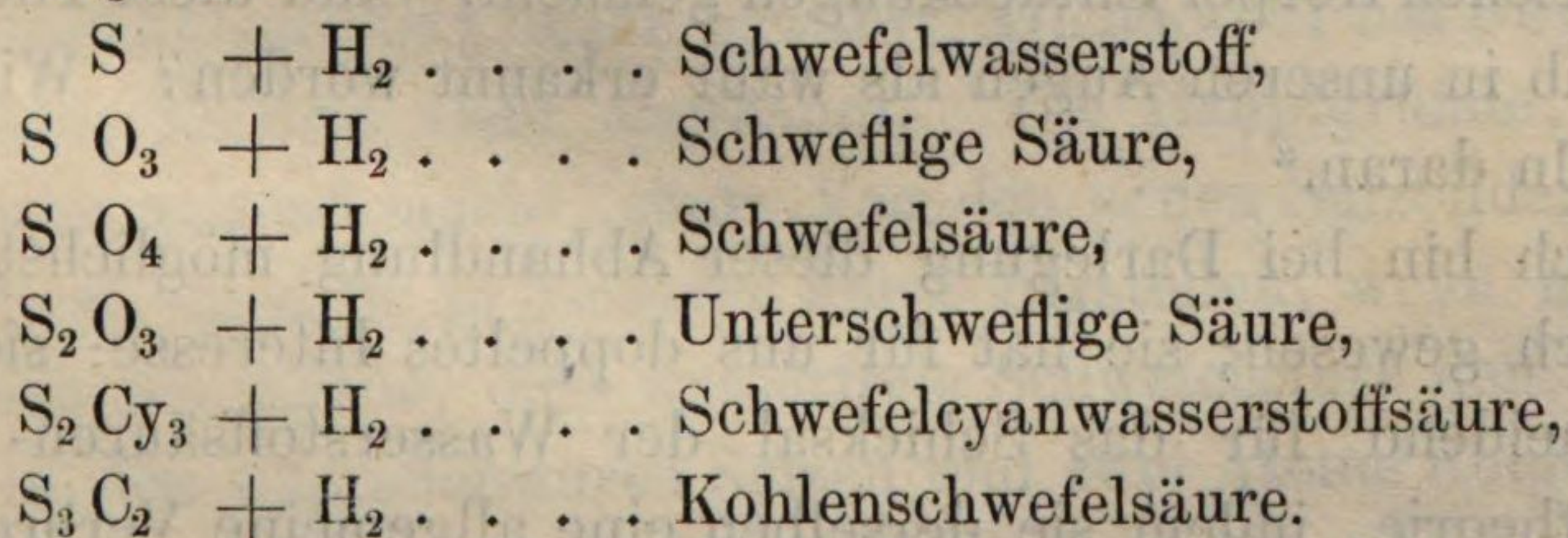
Nun könne der Schwefel in der Schwefelblausäure und in dem Schwefelcyankalium ersetzt werden durch Sauerstoff; die

entsprechenden Verbindungen sind das Hydrat der Cyansäure und cyansaures Kali:



Was uns bei der Schwefelverbindung nicht unwahrscheinlich vorkomme, hielten wir für widernatürlich auf die entsprechende Sauerstoffverbindung zu übertragen. Das Beispiel solle zeigen, dass die Gewöhnung keineswegs zur Richtschnur einer Theorie gewählt werden dürfe. Eine Formel gebe Aufschluss über die Bildungs- und Zersetzungsweise. Aber aus dem Verhalten eines Körpers in seinen verschiedenen Zersetzungsweisen liessen sich nie mit apodiktischer Gewissheit Schlüsse rückwärts auf seine Constitution machen, eben weil die Producte sich ändern mit den Bedingungen zur Zersetzung. „Jede Ansicht,“ bemerkt Liebig, „über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere.“ Die chemischen Eigenschaften wechseln, je nach den Materien, die auf den Körper einwirken. Diese Eigenschaften seien demnach nichts Absolutes, sie gehören dem Körper nicht an. „Jede Theorie ist mangelhaft und unzulässig, sobald sie auf die Zersetzungsweise gegründet ist.“ (Liebig.)

Das Princip der Theorie von Davy sei, dass die Sättigungscapacität einer Säure abhängig gemacht werde von ihrem Wasserstoffgehalt, so dass, wenn man die übrigen Elemente zusammengenommen als Radical bezeichnen wolle, die Zusammensetzung des Radicals nicht den entferntesten Einfluss auf diese Fähigkeit besitze. Gehe man vom Schwefelwasserstoff aus, und lasse Sauerstoff, Schwefel und Wasserstoff in den mannigfaltigsten Verhältnissen in das Radical eingehen, die Sättigungscapacität bleibe ungeändert:



Die unorganische Chemie müsse aber diese Ansicht verwerfen, weil sie eine Menge nicht darstellbarer Radicale voraussetze. In der organischen Chemie bedeute dieser Einwurf wenig, weil alle organischen Säuren mit wenig Ausnahmen eben so unbekannt seien, wie die Radicale, zu denen Davy's Ansicht führe.

Die bekannteste Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff sei $P_2 + H_6$; treten in dieses Radical 8 Atome Sauerstoff ein, so entstehe die gewöhnliche Phosphorsäure, $P_2 O_8 + H_6$. Durch Erhitzung der Phosphorsäure vereinige sich ein Theil des Wasserstoffs mit einem Aequivalent Sauerstoff im Radical, es bilde sich Wasser, welches sich abscheide, und zwei neue Säuren: Pyrophosphorsäure, $P_2 O_7 + H_4$, und Metaphosphorsäure, $P_2 O_6 + H_2$, entstanden. Aus diesen Verbindungen entstehen neue Salze, indem der Wasserstoff ganz oder zum Theil vertreten werde durch Aequivalente von Metallen. Die Metalloxyde würden dabei durch den Wasserstoff der Säure reducirt und es trete Wasser aus. Oxyde, welche den Sauerstoff am schwächsten gebunden enthielten, bewirkten diese Reduction leichter; in dieser Hinsicht stände das Silberoxyd unter allen oben an.

Diese Anschauungen hätten ihn zu seinen Versuchen veranlasst. Man habe Ursache zu fragen, ist die Ansicht wahr, weil sie zu Entdeckungen führen kann? „Diese Frage ist schwer zu beantworten, man darf sich bei der Prüfung und Anwendung der neuen Theorie von diesen Resultaten nicht bestechen lassen. Jede Ansicht führt zur Anregung sie zu prüfen, zu bestätigen, sie führt zu Versuchen, zu Arbeiten. Wenn man aber arbeitet, so ist man stets sicher, Entdeckungen zu machen, gleichgültig, von wo man ausgeht. Auch Herr Laurent hat in dem Sinne seiner Ansicht über die Constitution der organischen Körper Entdeckungen gemacht. Sind diese Theorien deshalb in unseren Augen als wahr erkannt worden? Wir alle zweifeln daran.“

Ich bin bei Darlegung dieser Abhandlung möglichst ausführlich gewesen; sie hat für uns doppeltes Interesse: sie war entscheidend für das Schicksal der Wasserstoffsäuren- oder Binartheorie, indem sie derselben eine allgemeine Verbreitung

und Anerkennung verschaffte; sie führt uns ferner in den Ideenkreis eines der grössten Meister der classischen Chemie ein. Man hat Liebig öfter die Ehre erwiesen, ihn zu den Mitbegründern der modernen Chemie zu zählen, weil einige seiner Apperçus zu welchen auch die soeben entwickelten Gedanken über die Constitution der Säuren zu rechnen sind, nachmals Fundamente der modernen Chemie geworden sind. Liebig verdient jedoch diese Ehre nicht, Liebig ist kein moderner Chemiker; er ist zu sehr von allgemeinen Ideen beherrscht; das Einseitige, welches in der Auffassungsweise der Wasserstoffsäurentheorie liegt, hat er sich nicht allein nicht verschwiegen, er hat es sogar einschneidend betont. Durch die ganze Abhandlung klingt das Gefühl, dass diese Ideen nicht ein Ausdruck für das seien, was der Geist sieht, sondern für das, was die Augen sehen. Diese Theorie ist trefflich geeignet, sämmtliche Reactionen der Säuren unter einen Gesichtspunkt zu bringen; aber mehr erfüllt sie nicht. Was eine Säure an und für sich ist, was ihre Natur ausmacht, was sie ist, im Unterschiede von den Basen und Salzen: das sagt sie nicht, sie giebt keine Begriffe, sie erfüllt damit nicht die Anforderungen, welche wir an eine wahre Theorie zu stellen haben.

Nach Davy bildet der Wasserstoff das säuernde Princip der Säuren. Liebig spricht sich hierüber nicht aus; es ist aber auf Grund seiner elektrochemischen Auffassung, der er stets getreu blieb, anzunehmen, dass er diese Meinung nicht theilte. Der Wasserstoff bedingt nach ihm nur die Sättigungscapacität der Säure, denn hierauf habe das Radical der Säure keinen Einfluss. Nimmt er nun an, wie es wahrscheinlich ist, dass dieses Radical den elektronegativen und somit den säuernden Bestandtheil bilde, so besteht wenigstens ein principieller Unterschied zwischen der Auffassung Berzelius' und der Liebig's nicht; der elektrochemische Gegensatz bliebe gewahrt. Gleichwohl hat Berzelius die neue Theorie nicht anerkannt. Die Hauptgründe, die er dagegen geltend macht, sind: Von den neuen Salzbildern lasse sich kein einziger in isolirter Form darstellen, wenn man die Ausnahmen mache, dass wasserfreie Schwefelsäure den Salzbilder in den schwefligsauren Salzen und zwei Atome Kohlensäure

den Salzbilder in den oxalsauren Salzen ausmachen. Aber aus wasserfreier Schwefelsäure und aus Kohlensäure entstünden mit Metallen keine schwefligsauren oder kohlsauren Salze. Ferner setze die neue Ansicht voraus, dass in Verbindungen von zwei Metalloxyden das, welches die schwächste Vereinigungskraft zum Sauerstoff habe, mit allem Sauerstoff, und das elektropositivste Metall mit diesem neuen Salzbilder verbunden sein müsste. Goldoxydkali wäre dann nicht $\text{KO} + \text{Au}_2\text{O}_3$, sondern $\text{K} + \text{Au}_2\text{O}_4$, Bleioxyd-Silberoxyd nicht $2\text{PbO} + \text{AgO}$, sondern $2\text{Pb} + \text{AgO}_3$. Dies trete noch mehr bei den sogenannten Hydraten hervor, welche die ältere Theorie als Verbindungen der Metalloxyde mit Wasser betrachte, während nach der neuen Theorie die Hydrate der Alkalien und der alkalischen Erden Verbindungen von 1 Atom Metall mit 1 Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd sein müssten. Ebenso könnten Doppelsalze nach der neuen Ansicht nicht existiren, sie müssten einfache Salze sein, in welchen das Radical der stärkeren Basis mit den übrigen Bestandtheilen des Doppelsalzes verbunden sei, wie mit einem sehr zusammengesetzten Salzbilder.

Die ältere Ansicht habe den Vorzug, dass die Salze mit Leichtigkeit aus den Körpern zusammengesetzt, und dass sie wieder in dieselben zersetzt werden, welche die Theorie darin voraussetze. So werde schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Antimonoxyd durch trockene Destillation direct in wasserfreie Schwefelsäure, welche überdestillire, und in Oxyd, welches zurückbleibe, zersetzt.

Aus der elektrochemischen Ansicht gehe hervor, dass ein Sauerstoffsalz ebenfalls einen gewissen Grad von elektrischer Polarität besitzen müsse. Man könne sich nun vorstellen, dass das Radical der Säure und das der Basis die beiden Pole ausmachen, oder dass ihre Atome zusammengelegt den einen Pol und die Atome des Sauerstoffs den anderen Pol ausmachen. Es zeige sich dann klar, dass ein Salz, so lange es ein Salz ist, keinen zusammengesetzten Bestandtheil habe, es verdiene in der eigentlichen Bedeutung des Wortes den Namen neutral; es enthalte jetzt keinen von den beiden zusammengesetzten Bestandtheilen

mehr, aus denen es gebildet wurde oder in welche es chemisch getheilt werden könne; sie haben darin ihre Elemente zu einem einzigen Ganzen geordnet.

Die richtige Ansicht sei deshalb, dass jedes amphotere Salz für sich ein Ganzes bildet, zusammengesetzt aus drei Grundstoffen, dass es aber durch chemische Einflüsse auf mehrfache Weise getheilt werden kann.

Vergleiche man nun die beiden aufgestellten Ansichten: die, dass Salze Verbindungen sind von einer Base mit einer Säure, oder von dem elektropositiven Grundstoff und einem aus den elektronegativen Grundstoffen zusammengesetzten Salzbilder, mit der soeben angeführten Betrachtung, so zeige es sich, dass die beiden erst erwähnten von wirklichen Theorien nur zu Vorstellungsweisen übergehen, gegründet auf die verschiedene Art der chemischen Theilung, welche die amphoteren Salze erleiden können, und wovon jede für ihren Fall ein richtiges Bild des Vorganges gebe.

„Wir kommen dann zu der Frage: welche von diesen Vorstellungsweisen muss vorzugsweise angewandt werden? Die Antwort muss sein: dass die Vorstellungsweise, nach welcher die Zersetzungs- und Zusammensetzungsweise — Phänomene am häufigsten geschehen, und nach welcher die Einzelheiten dieser Phänomene am leichtesten aufgefasst werden, vorzugsweise gewählt werden muss, und diese ist ohne Widerrede die alte, welche die Salze nach den Säuren und Basen benennt, aus denen sie zusammengesetzt oder in welche sie getheilt werden können. Sie hat ausserdem den Vorzug, dass sie durchweg mit sich selbst consequent bleibt, für die Bildung sowohl der Doppelsalze als auch der basischen Salze, und sie ist, seitdem die Wissenschaft anfang in geordneten Zustand zu kommen, allgemein angenommen und angewandt worden ²⁾.“

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass Berzelius den Werth der Wasserstoffsäurentheorie vollständig zu würdigen wusste; zweitens beweisen sie, dass die Behauptung, der Dualismus sei die Basis der elektrochemischen Auffassung, eine unbegründete ist. Berzelius ist Dualist, wenn es sich darum handelt,

die Constitution der Salze mit den Zusammensetzungs- und Zersetzungerscheinungen in Beziehung zu bringen; eine Verbindung dagegen ist ihm ein zusammenhängendes Ganze, worin keiner der Bestandtheile als solcher unterschieden werden kann. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass die unitare Betrachtungsweise von vornherein einen Vorzug vor der dualistischen besitze; es ist ja überhaupt sehr fraglich, ob das, was man für eine unitare Auffassung ausgiebt, wirklich eine unitare ist.

Die äussersten Consequenzen der Wasserstoffsäurentheorie wurden jedoch von der gegenwärtigen Entwicklungsphase der modernen Chemie gezogen, welche sich „Structurtheorie“ betitelt. Es ist nothwendig auch diese in das Auge zu fassen: Diese Theorie hat es, wie sie wenigstens versichert, glücklich soweit gebracht, sich nur noch auf rein thatsächlichem Boden zu bewegen, also nur noch mit den Augen zu sehen und auf eine aus einer umfassenden Grundlage hervorgehende Erklärung zu verzichten. Ihre Hauptsätze sind:

Salze sind durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandene Verbindungen, in welchen sich die gegensätzlichen Eigenschaften beider Körpergruppen mehr oder weniger vollständig ausgeglichen haben. Nach ihrer chemischen Zusammensetzung müssen sie als Säuren betrachtet werden, deren Wasserstoff durch Metalle ganz oder zum Theil ersetzt ist.

Diese Definition sei die umfassendste und zugleich diejenige, welche auf rein thatsächlicher, nichts Hypothetisches in sich schliessender Grundlage ruhe.

Betrachtet man nun die chemische Zusammensetzung der Säuren, so findet man, dass ihr Wasserstoff in einigen mit sogenannten Elementen, wie Chlor, Brom u. s. w., verbunden ist, während in anderen der Wasserstoff mit selbst schon zusammengesetzten Körpern, mit Atomgruppen, vereinigt erscheint. Der Wasserstoff ist also in gewissen Säuren mit einfachen, in anderen mit zusammengesetzten Radicalen vereinigt. Die zusammengesetzten Radicale enthalten entweder Sauerstoff und bilden dann mit Wasserstoff die Oxysäuren, oder sie enthalten Schwefel und führen dann den Namen Sulfosäuren. Ein Bei-

spiel einer solchen ist die allerdings nur als Anhydrid und in ihren Salzen bekannte Sulfocarbonsäure, H_2CS_3 .

Basen nennen wir im Allgemeinen solche Körper, welche bei ihrer Einwirkung auf Säuren Salze liefern können; nach der Definition der Salze müssen es daher Metalle oder Metallverbindungen sein.

Die Erfahrung lehrt, dass alle Salze gebildet werden bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle, Metalloxyd, Metallhydroxyd, welch' letztere den Metalloxydhydraten entsprechen. Den stärksten basischen Charakter, d. h. die grösste Gegensätzlichkeit der Eigenschaften gegenüber jenen der Säuren, zeigen die sogenannten Hydroxyde der Metalle. Es sind dies, wie die Säuren selbst, Wasserstoffverbindungen und zwar Wasserstoffverbindungen von Metalloxyden. So wie die Salpetersäure die Wasserstoffverbindung der Atomgruppe NO_3 ist, so ist das Kaliumhydroxyd, KHO , als die Wasserstoffverbindung der Atomgruppe KO zu betrachten, und so wie die ältere Theorie die Salpetersäure hypothetisch NO_5 , HO schreibt, so schreibt sie die Formel des Kaliumhydroxydes KO , HO und nimmt darin Kaliumoxyd und chemisch gebundenes Wasser an.

Die Salze zerfallen in 1. neutrale oder normale, 2. saure Salze. Neutral sind Salze, wenn der Wasserstoff der Säure vollständig durch Metalle ersetzt ist; sauer, wenn dies nur zum Theil der Fall ist. Die sauren Salze werden im Gegensatz zu den neutralen auch wohl anormale genannt. Zu letzteren gehören aber jedenfalls auch und mit grösserem Rechte die basischen Salze. Man versteht darunter solche anormale Salze, die man nach ihrer Zusammensetzung als Verbindungen von Neutralsalzen mit Oxyden derjenigen Metalle betrachten könnte, welche das neutrale Salz bereits enthält, wobei man beobachtet, dass die Menge des im Oxyde enthaltenen Metalles der im Salze bereits vorhandenen gleich ist, oder zu ihr wenigstens in einem einfachen Verhältnisse steht. Die Formel des salpetersauren Kupfers ist $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf dieses Salz entsteht das basisch-salpetersaure Kupfer, welches nach der empirischen Formel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{CuO}$ zusammengesetzt ist.

„Der Begriff der basischen Salze ist aber ein ziemlich unsicherer, da die Constitution dieser Salze noch wenig aufgeklärt und die von der sogenannten modernen Chemie dafür gegebene Begriffsbestimmung weder den Thatsachen völlig entsprechend, noch allgemein durchführbar ist ³⁾.“

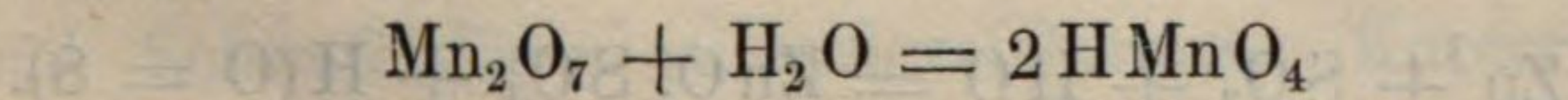
Vergleicht man nun die ältere Auffassung mit dieser modernen, so ergibt sich Folgendes. Jene sucht sich Aufklärung über das Wesen eines Körpers, über das Wesen eines chemischen Vorganges, hier über das Wesen der Salzbildung, zu verschaffen. Die Hypothese der elektro-chemischen Differenz der Stoffe giebt auch hier den Schlüssel zum Verständniss. Basen sind elektropositive Körper, das mit demselben verbundene Wasser bildet den elektronegativen Bestandtheil, welcher aber wegen seiner relativen Indifferenz die basischen Eigenschaften nicht zu verringern vermag; Säuren sind elektronegative Verbindungen, das mit ihnen verbundene Wasser bildet den elektropositiven Bestandtheil, welcher aus demselben Grunde die sauren Eigenschaften nicht verringert. Vereinigen sich nun Säuren und Basen, so binden sich die entgegengesetzten Polaritäten vollständig oder minder vollständig, je nach der Intensität der entgegengesetzten Polkräfte, und es entstehen neutrale Verbindungen, Salze, in welchen die Natur der Säure durch die entgegengesetzte der Basis aufgehoben ist. Man ist hier zu bestimmten, genau begrenzten Definitionen von Säure und Basis gelangt; diese führen dann, aber immer im strengen Sinne der Voraussetzung, zu einer deutlichen Vorstellung von dem Wesen der Salzbildung. Ich finde, dass hier dem ersten Bedürfniss des Verstandes, dem Erkennen der Causalität, Genüge geleistet ist. Es liegt hier also eine logisch wohl gefügte, mit den Thatsachen harmonirende Theorie vor.

Die Analyse der Wasserstoffsäurentheorie führt uns aber zu ganz anderen Ergebnissen. Da der elektrochemische Unterschied geleugnet wird, so gelangt dieselbe nicht einmal zu einer Begriffsbestimmung von Basis und Säure, ja sie strebt eine solche nicht einmal an. Säuren sind Wasserstoffverbindungen, Basen sind auch Wasserstoffverbindungen; wodurch diese sonst so

grundverschiedenen Körper von einander verschieden sind, das bringt der moderne Chemiker nur mittelst der Reagenzpapiere, durch Beobachtung der Farbenveränderung, durch Schmecken, durch Riechen, durch Tasten heraus, aber in seinem Verstande sind sie nicht verschieden, da bedeuten sie ein und dasselbe, sie besitzen ein und dasselbe Merkmal. Warum eine Basis eine Basis, eine Säure eine Säure ist, darüber suchen wir vergebens eine Erklärung. Ebenso unklar ist der Vorgang bei der Salzbildung; denn dass im Salze der Wasserstoff der Säure durch ein Metall ersetzt ist, erklärt nicht die Verschiedenheit der Natur der Salze, wenn man nicht anerkennt, dass das elektropositive Metall den elektronegativen Rest zu neutralisiren vermag.

Man kann auch nicht einwenden, dass die Basen nur Metalloxyde seien; denn das sind die Anhydride der Metallsäuren auch. Und doch geht durch die Aufnahme von Wasser nun eine grosse Veränderung vor; die Metalloxyde gehen durch Aufnahme der Elemente des Wassers in die „eentlichen“ Basen in die Metallhydroxyde über; während die Metallsäureanhydride durch Aufnahme von Wasser erst Säuren werden.

Kaliummonoxyd ist im Sinne dieser Theorie nicht einmal eine Basis, sondern erst $K_2O + H_2O = 2KHO$, Kaliumhydroxyd. Das „Manganheptoxyd“, Mn_2O_7 , ist ebenfalls keine Säure, obwohl sie dargestellt werden kann; dagegen die hypothetische Hydroübermangansäure, welche man sich entstanden denkt aus dem Manganheptoxyd durch Aufnahme von einem Molecül Wasser und Spaltung:



ist die wirkliche Säure, weil sie vertretbaren Wasserstoff enthält. An diesen Beispielen, welchen verschiedene andere angereiht werden könnten, ist zu sehen, dass die moderne Theorie gegen das Axiom fehlt: Gleiches zu Gleichem addirt giebt Gleiches. Das „Kaliummonoxyd“, K_2O , und das „Manganheptoxyd“ sollen, wie schon aus der Bezeichnung hervorgeht, analoge Verbindungen sein; nun aber verwandelt sich die eine durch Aufnahme

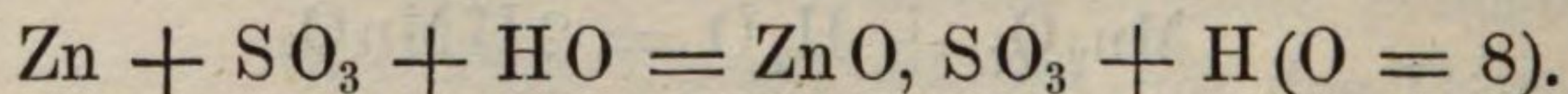
von Wasser in eine starke Basis, die andere durch Aufnahme von Wasser oder der Elemente desselben in eine entschiedene Säure, also Verbindungen, die ihrem ganzen Wesen nach von einander verschieden sind; das ist nach obigem Axiom unmöglich, folglich sind beide Verbindungen schon vor ihrer Wasseraufnahme total verschiedene Verbindungen.

Von der Kohlensäure, CO_2 , und von der schwefligen Säure, SO_2 , sind keine Hydrate bekannt; gleichwohl nimmt die moderne Chemie solche an, nämlich H_2CO_3 und H_2SO_3 , um sie mit den Salzen, z. B. K_2CO_3 und Na_2SO_3 , in Uebereinstimmung zu bringen; versichert aber dabei, der Satz: Salze sind Säuren, deren Wasserstoff durch Metalle ganz oder zum Theil ersetzt ist, sei die umfassendste Definition und beruhe auf „rein thatsächlicher nichts Hypothetisches in sich schliessender Grundlage.“

Dass diese Theorie die basischen Salze nicht zu deuten vermag, gestehen ihre Vertreter selbst ein; es ist deshalb nicht nöthig darauf zurückzukommen.

Unmöglich ist es ferner der modernen Chemie, die Thatsache zu deuten, dass gewisse Metalle nachweisbar nur dann Salze bilden können, nachdem sie sich oxydirt haben.

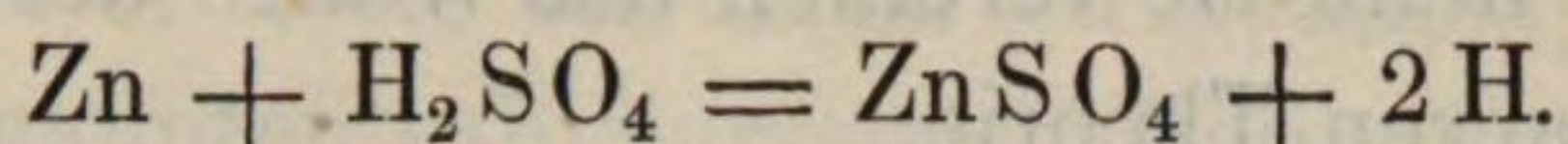
Es ist bekannt, dass eine Reihe von Metallen, wie Zink, Eisen u. s. w., mit verdünnten Säuren, z. B. mit Schwefelsäure, Wasserstoff entwickeln. Die ältere Theorie hat angenommen, dass die Metalle hierbei das Wasser zersetzen, indem sie sich mit dem Sauerstoff desselben verbinden und den Wasserstoff in Freiheit setzen; das entstandene Oxyd vereinige sich mit der Säure; der Vorgang wurde durch folgende Formel dargestellt:



In der Regel wurde hieran in den älteren Lehrbüchern folgende Bemerkung geknüpft: Das Zink oder das Eisen sei in der Kälte nicht fähig das Wasser zu zerlegen; wenn nun aber das Wasser eine Säure enthalte, so werde durch das Vereinigungsstreben des Zinks zum Sauerstoff und des Zinkoxydes zur Schwefelsäure eine grössere Kraft erzeugt, als die ist, welche den Wasserstoff mit dem Sauerstoff im Wasser zusammenhält:

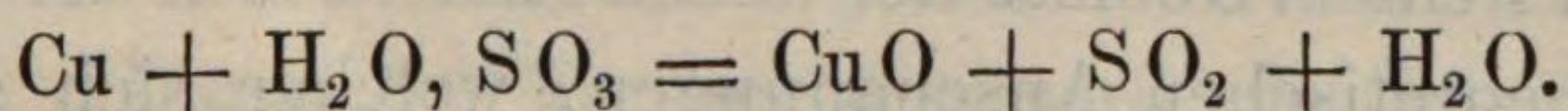
es werde also das Wasser zersetzt. Der Vorgang gehörte in die Kategorie der auf prädisponirender Verwandtschaft⁴⁾ beruhenden Zersetzungserscheinungen.

Nach der neueren Ansicht tritt das Metall einfach an die Stelle des Wasserstoffs der Säure; der Austausch wird durch folgende Formel versinnlicht:



„Denn“, sagte man, „es wäre ungereimt, wenn diese Metalle, welche für sich nicht das Wasser zersetzen können, dies sollten thun können, nachdem es mit einem anderen Körper verbunden ist, der damit durch eine grosse Kraft vereinigt ist. Die Einfachheit dieser Erklärung frappirt Jeden auf den ersten Blick.“ (Berzelius, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl. Bd. 3, S. 12.)

Die geringere Beweiskraft der älteren Ansicht liegt eben darin, dass sie das entstandene Oxyd in diesem Falle nicht nachweisen kann. Aber aus einem ganz analogen Falle wird es höchst wahrscheinlich, dass doch ein Oxyd gebildet worden sein muss. Denn lässt man auf Kupfer, Quecksilber, Silber u. s. w. Schwefelsäure z. B. einwirken, so werden diese Metalle nachweisbar zuerst oxydirt; wir sehen dies daraus, dass ein Molecül Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, indem sich ein Atom Sauerstoff mit dem Metall vereinigte; diese Phase der Einwirkung wird durch folgende Formel ausgedrückt:



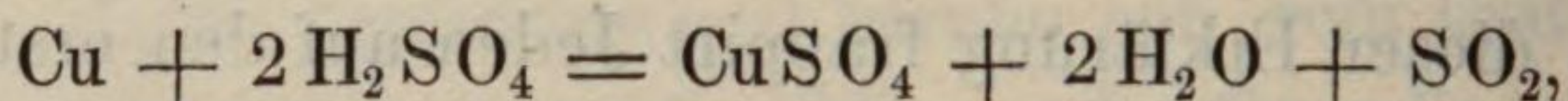
Das entstandene Oxyd setzt sich hierauf mit einem zweiten Molecül Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Wasser um:



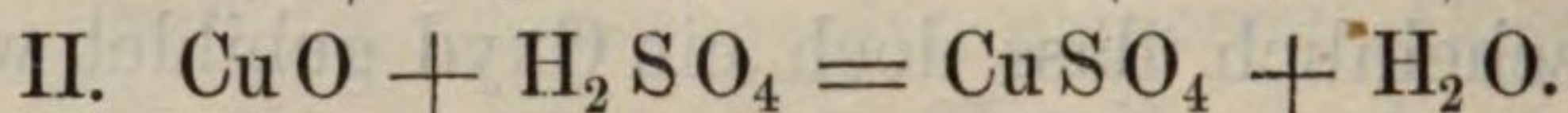
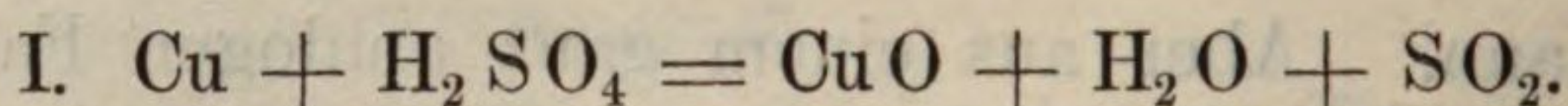
Daraus geht hervor: besteht die Salzbildung immer nur auf einen blossen Ersatz des Wasserstoffs durch Metalle, so ist gar nicht einzusehen, warum gewisse Metalle erst in Oxyde verwandelt werden müssen, ehe sie diesen Wasserstoff ersetzen können. Hieraus folgt: dass der Sauerstoff der Metalloxyde bei der Salz-

bildung und im Salze betheiligt ist. Wie dieser Sauerstoff gebunden ist, darüber kann man nur Muthmaassungen haben; die von Kolbe und Blomstrand hierüber gemachten Vorstellungen, wonach der extraradicale, diatome Sauerstoff das Bindemittel, die Copula, sei, welche die beiden Glieder, Metall und Säureradical, zusammenhalte, besitzen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit; denn sie vereinen das Wahre der älteren und das Wahre der neueren Theorie.

Dass das Metall, ehe es in das Salz eingetreten ist, oxydirt worden war, geht allerdings aus der Darstellung der modernen Lehrbücher nicht klar hervor, indem der Vorgang durch folgende zusammengezogene Formel ausgedrückt wird:



statt dass sie die zwei Phasen, in welchen der ganze Vorgang ohne Zweifel verläuft, hervortreten liessen und so schrieben:



Die schwächste Seite der Wasserstoffsäurentheorie enthüllt sich jedoch in ihrer Nomenclatur der Salze. Die Mängel derselben sind so tiefgehende, so offen daliegende, dass sie von den unbefangenen Vertretern dieser Richtung zugegeben werden. So bemerkt v. Gorup-Besanez hierüber Folgendes:

„Auf keinem Gebiete der Chemie macht sich der Umschwung in den theoretischen Anschauungen, welcher sich gegenwärtig vollzieht, in unangenehmerer und störenderer Weise geltend, wie bei den Salzen und ihrer althergebrachten, in alle Doctrinen übergegangenen Nomenclatur, die, Ausdruck eines bestimmten consequent durchgeführten Systems, so lange dies allgemein angenommen war, an Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig liess, gegenwärtig aber, wo andere Anschauungen Geltung erlangt haben, mit diesen unvereinbar scheint.

„Die ältere und auch heute noch vielfach übliche Nomenclatur der sogenannten Sauerstoffsalze ist nämlich der Ausdruck des dualistischen Systems, welches in den Sauerstoffsäuren Säure-

hydrate, d. h. Verbindungen der Säureanhydride mit Wasser, und in der Salzbildung die Vertretung des sogenannten basischen Wassers durch Metalloxyde sah.

„Für die neueren Anschauungen über das Wesen der Salze passt aber diese Nomenclatur durchaus nicht; denn nach diesen sind in den Salzen weder die unversehrten Säuren noch die unversehrten Basen, d. h. die unversehrten Metalloxyde, mehr enthalten. Im sogenannten salpetersauren Kaliumoxyde sind nämlich weder Salpetersäure noch Kaliumoxyd mehr enthalten, sondern nur Reste von beiden. Für die neuere Chemie ist nämlich die Formel der Salpetersäure nicht NO_5, HO , sondern HNO_3 , in dem salpetersauren Kaliumoxyde, KNO_3 , findet sich daher von der Salpetersäure der Rest NO_3 , vom Kaliumoxyde der Rest Kalium u. s. w. Aber ebensowenig correct sind die in Berücksichtigung der modernen Theorien gewählten Namen: salpetersaures Kalium, schwefelsaures Calcium, weil auch diese die Unversehrtheit der Säuren voraussetzen lassen. Die vielfach üblichen Bezeichnungen: Kaliumnitrat, Calciumsulfat, trifft dieser Vorwurf nicht, allein diese Art der Bezeichnung stösst auf Schwierigkeiten bezüglich der sogenannten Oxydul- und Oxydsalze und anderer Verhältnisse mehr. Wir dürfen daher nicht verschweigen, dass das ältere dualistische System eine klare Uebersicht über die Salze geliefert und in dieser Hinsicht seine Aufgabe gelöst hat, während das neue unfertige Haus die Bequemlichkeiten des alten niedergerissenen noch vielfach vermissen lässt. Die ältere Nomenclatur wird uns daher auch in diesem Werke noch vielfach aushülfswise dienen müssen.“

In der That macht v. Gorup-Besanez von solchen Bezeichnungen wie Mercuro- und Mercurisalze, Ferro- und Ferrisalze u. s. w. in seinem Lehrbuche keinen Gebrauch; andere nicht minder verbreitete Lehrbücher dagegen, wie z. B. das von Naquet-Sell, haben diese Nomenclatur und es ist vielleicht nicht uninteressant, dieselbe etwas näher zu betrachten.

So spricht Naquet-Sell von Minimumquecksilberverbindungen oder Mercuroverbindungen, von Maximumquecksilberverbindungen oder Mercurverbindungen. Die Mercuroverbin-

dungen sind die Quecksilberoxydulverbindungen, Hg_2O , die Mercuriverbindungen die Quecksilberoxydverbindungen, HgO , des dualistischen Systems, erstere enthalten mehr Quecksilber und weniger Sauerstoff, letztere mehr Sauerstoff und weniger Quecksilber, weshalb man jene mit moderner Consequenz und Prägnanz auch als Minimumquecksilber-, diese als Maximumquecksilberverbindungen bezeichnet. Das „Mercurosulfat“, d. h. das schwefelsaure Quecksilberoxydul, wird ausgedrückt durch Hg_2SO_4 entsprechend dem Hg_2O , SO_3 ; das „Mercurisulfat“, d. h. das schwefelsaure Quecksilberoxyd, durch HgSO_4 entsprechend dem HgO , SO_3 .

Die „Minimumeisenverbindungen“ oder Ferrosalze, sich ableitend vom Eisenoxydul, enthalten Fe , so dass das Ferrosulfat, das schwefelsaure Eisenoxydul, durch FeSO_4 bezeichnet wird; die „Maximumeisenverbindungen“, die Ferrisalze, welche aus dem Eisenoxyd, Fe_2O_3 , entstehen, enthalten Fe_2 , so dass das schwefelsaure Eisenoxyd geschrieben wird $\text{Fe}_2\text{3SO}_4$.

Man hat nun in den Mercurosalzen Hg_2 , in den Ferrosalzen dagegen Fe , in den Mercurisalzen aber Hg , in den Ferrisalzen Fe_2 . Um nun durch diese Schreibweise nicht verwirrt zu werden, hat man sich stets zu vergegenwärtigen, dass das Quecksilber zweiatomig ist, und dass im Quecksilberoxydul zwei Atom-

werthe durch gegenseitige Bindung $\begin{array}{c} \text{Hg} \backslash \\ | \\ \text{Hg} / \end{array} \text{O}$ „gesättigt“, die bei den anderen durch den zweiatomigen Sauerstoff befriedigt sind. Das Eisen dagegen ist vieratomig; im Eisenoxydul hat es sich aber nicht gesättigt, sondern sich mit einem Atom des zweierwerthigen Sauerstoffs $\text{Fe} = \text{O}$ begnügt; im Eisenoxyd wirkt nun Fe_2 sechsatomig, indem zwei Atome Eisen gegenseitig unter sich eine Verwandtschaftseinheit austauschen; die übrigen sechs

Atome sind durch Sauerstoff gesättigt, ungefähr so $\begin{array}{c} \text{Fe} = \text{O} \\ | \\ \text{Fe} = \text{O} \end{array} \text{O}$.

Ist man mit dieser Reihe von Vorstellungen glücklich fertig geworden, so hat der Mann der stricten Observanz sich noch

zu erinnern, dass die Metalle in den Salzen mit gar keinem Sauerstoff verbunden sind und dass es nur ein Exercitium des Geistes war, um die modernen Lehren sich stets zu vergegenwärtigen.

Bemerkungen.

1) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 26, S. 113 bis 189.

2) Berzelius, Lehrbuch Bd. 3, S. 18.

3) Dr. E. F. v. Gorup-Besanez, Lehrbuch der anorganischen Chemie. IV. Auflage 1871.

4) Die Annahme einer prädisponirenden Verwandtschaft wird von den modernen Chemikern verworfen; in neuester Zeit hat Pfaundler den Versuch gemacht, dieselbe in allgemeinerer Form zu begründen, in seiner geistvollen Abhandlung: „Der Kampf der Molecüle um das Dasein.“

VII.

Rückblicke. Die Behauptung Wurtz's bezüglich der Verdienste Lavoisier's. Die Anfänge der modernen Chemie. Beobachtung der Substitutionsvorgänge. Aeltere Wahrnehmungen hierüber von Gay-Lussac, Faraday, Liebig und Wöhler. Dumas' empirische Regel und Entwicklung seiner Typentheorie. Die Entgegnungen Liebig's, Pelouze's und Berzelius'. Allgemeine Betrachtungen. Berzelius' und Dumas' wissenschaftlicher Charakter. Folgen von letzterem. Beleuchtung der Thatfachen, welche nach Dumas im Einklange mit seinen empirischen Regeln stehen.

Das Gesetz der festen elektrolytischen Actionen widerspricht, wie wir gesehen haben, nur scheinbar der elektrochemischen Theorie; es lässt sich mit derselben durch die Clausius'sche Hypothese von der Natur des flüssigen Aggregatzustandes vereinbaren. Die Wasserstoffsäurentheorie, so wie sie von Liebig entwickelt wurde, enthält ebenfalls keinen principiellen Widerspruch, sie führt nur eine veränderte Vorstellung von der Constitution der Säuren und Salze ein, welche einen unitaristischen, während die Berzelius'sche Vorstellung einen dualistischen Charakter trägt; letzterer ist jedoch keineswegs, wie die eigenen Aussprüche Berzelius' beweisen, eine nothwendige Folge der elektrochemischen Theorie. Man kann deshalb weder das Gesetz Faraday's noch die Theorie Liebig's als einen Vorläufer derjenigen Richtung der Chemie betrachten, welche es für ihre Aufgabe hielt, den Elektrochemismus zu „stürzen“, und welche dann, nachdem sie diese Aufgabe gelöst

zu haben glaubte, in ihren weiteren Entwicklungsphasen sich als moderne Chemie von der gestürzten, die man aus inneren und äusseren Gründen als die classische bezeichnen muss, unterschied.

Der Franzose Wurtz hat bekanntlich behauptet, die Chemie sei eine französische Wissenschaft, denn Lavoisier unsterblichen Andenkens habe sie gegründet. Man darf sagen, dass diese Behauptung eine starke Uebertreibung enthält, ohne dass man damit den wahrhaft eminenten Verdiensten Lavoisier's, die stets mit Bewunderung erfüllen müssen, den geringsten Abbruch thut. Als die Chemie aufhörte, die Magd der Alchemie und der Jatrochemie zu sein, als die Beschäftigung mit ihr weder dem Zweck diente, Gold zu machen, noch dem Heilpräparate darzustellen, als sie sich ihrer eigenen Zwecke bewusst ward: da erhob sie sich zu dem Range einer Wissenschaft. Das war aber schon mindestens hundert Jahre vor Lavoisier der Fall. Lavoisier hat die Wissenschaft nicht geschaffen, aber er hat sie von Grund aus reformirt. Wäre es statthaft, die Entstehung einer Wissenschaft an einen bestimmten Namen zu knüpfen, so wäre Boyle der Gründer der wissenschaftlichen Chemie.

Merkwürdiger Weise hat die Schrift Wurtz's, in welcher er obige kühne Behauptung aufgestellt hatte, selbst bei den deutschen Chemikern, welche in der That einer specifisch französischen Richtung der Chemie huldigen, böses Blut erregt. Mir hat diese Schrift nicht den Eindruck gemacht, als sei Wurtz der Lobredner Lavoisier's, denn eines solchen bedurfte es nicht, so hohe Verdienste werden stets neidlos von allen denkenden Menschen ohne Unterschied der Nationalität anerkannt werden. Aber darüber war ich erstaunt, dass Wurtz nicht das an der Spitze seiner Schrift ausgesprochen hat, was der eigentliche Sinn derselben ist: die moderne Chemie ist eine französische Wissenschaft, denn die unsterblichen Arbeiten Dumas' haben dieselbe begründet. Diese Behauptung wäre unangreifbar gewesen. Denn suchen wir nach der Ursache der grossen Verirrung, die man unter dem Namen: moderne Chemie zu-

sammenfasst, so finden wir, es ist die Idee der Substitutionen und „heute, nachdem mehr als dreissig Jahre seit diesen ersten Discussionen verflossen sind, können wir als unbetheiligte und unpartheiische Beurtheiler sagen, dass die erste Idee der Substitutionen ganz und gar Dumas gehört. Und wer könnte in einem solchen Falle die Macht der Grundidee, des schöpferischen Gedankens, des ersten flüchtigen Entwurfs verkennen? Ohne Zweifel sind in der herrlichen Ausführung, die wir besitzen, Einzelheiten des Entwurfes verloren gegangen. Aber darauf kommt es nicht an; seine Grundzüge sind unauslöschlich“ ¹⁾.

Die Idee der Substitutionen führte zur älteren Typentheorie; letztere erzeugte in ihrem Absterben die neuere Typentheorie, und aus dem Leichnam dieser erwuchs die Structurtheorie: so ist Dumas der Vater der modernen Chemie.

Wir wenden uns zunächst zur Geschichte der Substitutionsvorgänge.

Die ersten Substitutionserscheinungen beobachtete Gay-Lussac 1815 bei Einwirkung von Chlor auf Blausäure; bei Vergleichung der Volumzusammensetzung dieser mit dem durch Einwirkung von Chlor erhaltenen Product drückte derselbe die stattgefundene Veränderung so aus: in dem letzteren sei der Wasserstoff der Blausäure durch Chlor ersetzt worden. Bei dem Versuch, Wachs mittelst Chlor zu bleichen, beobachtete Gay-Lussac ebenfalls, dass Chlor in die Zusammensetzung des Wachses eintrete in der Weise, dass für jedes Volum des eintretenden Chlors ein Volum Wasserstoff austrete. 1821 führte Faraday das Oel des ölbildenden Gases, $C_4H_4Cl_2$, durch weitere Einwirkung von Chlor in den sogenannten Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, $C_4H_6 = C_2H_3; C = 6$, über; auch er macht die Bemerkung, dass für jedes Volum des eintretenden Chlors ein gleiches Volum Wasserstoff austrete. 1832 entdeckten Wöhler und Liebig, dass bei Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, die Verbindung $C_{14}H_5ClO_2$ erhalten werde; sie bemerkten dabei ausdrücklich, dass hier Chlor an die Stelle des Wasserstoffs trete ²⁾.

Obwohl diese Erscheinungen auffallen mussten und das den seitherigen theoretischen Vorstellungen Widersprechende nicht entgehen konnte, so hat doch keiner dieser ersten Beobachter in die Lärmtrompete gestossen und gerufen: ich habe etwas fundamental Neues entdeckt, etwas, was Euern theoretischen Vorstellungen vollständig widerspricht; ich bin ein Genie, das nur noch mit Lavoisier und Berzelius verglichen werden kann. Solch kühnes und mannhaftes Auftreten hat aber Herr Dumas für angemessen erachtet und der Einfluss, den er dadurch geübt: er ist aus jeder Abhandlung ersichtlich, die der Eine oder der Andere von ihnen veröffentlicht.

„Dumas ist in Alais im Jahre 1800 geboren; kaum zwanzigjährig, veröffentlichte er mit Benedict Prevost jene noch heute classischen Untersuchungen über das Blut. Im Jahre 1821 kam er nach Paris, wo er sich ganz der Chemie widmete und bald Arbeiten von der höchsten Bedeutung in Angriff nahm. Die selbstständige Entwicklung der organischen Chemie und die Reform der Mineralchemie mit Hülfe der dort gewonnenen Fortschritte ist die Losung der neuen Aera, die mit Dumas beginnt. Er hat zuerst die Aufgabe gestellt, aber er hat ihre Lösung nicht vollendet. Tüchtige Genossen ³⁾ haben mit ihm und nach ihm die Hand ans Werk gelegt, und unter ihnen glänzen in erster Reihe Laurent und Gerhardt, die nur zu bald wieder vom Schauplatz abgetreten sind, deren Namen aber in der Geschichte der Wissenschaft unauslöschlich prangen. Aus den vereinten Bemühungen dieser drei Gelehrten ist die neue französische Schule hervorgegangen. Berzelius war ihr Gegner vom ersten Tag an, Dumas lange Zeit hindurch ihr Führer und Vertreter. Noch ist jener denkwürdige Streit unvergessen, in welchem er den grossen Vertheidiger des Dualismus und der elektrochemischen Theorie anzugreifen wagte. Dumas war es, der dem ersten Angriff(??) Stand hielt und die Last des scheinbar hoffnungslosen Kampfes siegreich aufnahm. Mit Recht wird man daher den seinen Berzelius' grossem Namen an die Seite stellen“ ⁴⁾.

Dumas beschäftigte sich im Jahre 1834 mit dem Studium

der Producte, welche durch Einwirkung von Chlor auf organische Körper erhalten werden. In einer Abhandlung, die er am 13. Januar 1834 in der Akademie der Wissenschaften las, sprach sich Dumas folgendermaassen aus: Das Chlor hat die merkwürdige Fähigkeit, den Wasserstoff gewisser Körper an sich zu ziehen und ihn Atom für Atom zu ersetzen. Nach Wurtz „ist es kaum möglich, einem neuen Gedanken einen bestimmteren Ausdruck zu geben“. Es ist nur zu bemerken, dass der Gedanke nicht neu war, sondern schon zwei Jahre früher von Liebig und Wöhler ausgesprochen worden ist. In dieser Abhandlung aber hatte Dumas noch eine Einschränkung hinzugefügt; „denn er hatte das seltene Glück und das Verdienst, die Gesetze der Substitution bei der Erforschung eines Falles zu entdecken, in welchem ausnahmsweise diese Gesetze nicht in voller Klarheit zur Wirkung kommen“⁵⁾. Denn das aus dem Alkohol, $C_8H_{12}O_2$ ($C = 3$, $H = 0.5$, $O = 8$), entstandene Chloral, $C_8H_2Cl_6O_2$, ist kein Substitutionsproduct desselben, denn dieser enthält vier Aequivalente Wasserstoff mehr, die im Chloral nicht durch Chlor ersetzt sind. Dumas half sich aber aus der Verlegenheit, indem er annahm, dass im Alkohol vier Aequivalente Wasserstoff als Wasser enthalten seien, und dass diese bei der Substitution nicht ersetzt werden. Um nun die „empirische Regel“ der Substitution aufzustellen, bedurfte Dumas nur dreier Hypothesen: erstens nimmt er an, dass der Wasserstoff einer organischen Verbindung Atom für Atom durch Chlor ersetzt werden kann, zweitens, dass der Alkohol vier Atome Wasserstoff enthalte als Wasser, und drittens, dass dieser Wasserstoff nicht ersetzt zu werden brauche! Die „empirische Regel“ der Substitution fasste dann Dumas in folgenden Sätzen zusammen:

1. Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der wasserstoffentziehenden Wirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs u. s. w. ausgesetzt wird, so nimmt er für jedes austretende Wasserstoffatom ein Atom Chlor, Brom oder Jod oder ein Halbatom Sauerstoff auf.

2. Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so findet dieselbe Regel sich unverändert wieder.

3. Wenn der wasserstoffhaltige Körper Wasser enthält, so verliert dieses seinen Wasserstoff ohne dass irgend welche Vertretung stattfindet; wird ihm dann noch weiter Wasserstoff entzogen, so wird diese weitere Menge wie in den ersten beiden Fällen vertreten.

In der That, Wurtz hat Recht: ein seltenes Glück hat Dumas zur Seite gestanden als er durch Vergleichung der Zusammensetzung des Alkohols mit der seines Substitutionsproductes, des Chlorals, das „empirische“ Gesetz der Substitution fand; aber diese Fülle von Glück zeigt andererseits einen bedenklichen Mangel an logischem Verständniss.

In einer späteren Abhandlung versuchte Dumas die „empirische“ Regel mit den drei Hypothesen allgemein zu begründen; er versuchte dies durch Annahme des „chemischen Typen“. Die chemischen Typen sind nach ihm fähig, die „sonderbarsten Transformationen“ zu erleiden, ohne zu zerfallen. Alle Elemente, welche einen chemischen Typen zusammensetzen, können nach und nach verschwinden und durch andere ersetzt werden. Was nennt nun Dumas einen chemischen Typen? Wir erhalten folgende Antwort: Ich bringe die Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten und welche mit denselben chemischen Haupteigenschaften begabt sind, in eine und dieselbe Gattung oder was dasselbe sagen will, ich betrachte sie als demselben chemischen Typen angehörend⁶⁾. Was sind nun die Haupteigenschaften, welche berechtigen zwei verschiedene Körper ein und demselben Typus einzuverleiben? Dumas giebt folgendes Beispiel: Kocht man Chlor-essigsäure mit Alkali, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Chloroform. Vereinigt man nun Essigsäure und Chloressigsäure zu einem Typen, so ist man genöthigt daraus zu schliessen, dass die Essigsäure mit Alkalien behandelt, in Kohlensäure, und in einen dem Chloroform entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Sumpfgas, zerfalle; eine Folgerung, die durch den Versuch vollständig (?) bestätigt wird.

Dumas führt dann weiter aus, dass die Annahme von Typen eine Reihe von Reactionen vorhersehen lasse, indem alle

Glieder eines Types durch analoge Reactionen analoge Producte ergeben müssen. Dem chemischen Typen reiht dann Dumas noch einen mechanischen Typen an. Zu demselben mechanischen Typen gehören alle diejenigen Körper, welche durch fortschreitende Substitution in einander übergeführt werden können; die Summe der Aequivalente aller Körper, welche demselben mechanischen Typen angehören, bleibt unverändert; so gehören die Essigsäure und der Alkohol ein und demselben mechanischen Typen an.

Wie Dumas die Theorie der Typen aufgefasst wissen will, erläutert er durch folgenden interessanten Vergleich: „Die Theorie der Typen sagt uns: Im Chromalaun sieht die Lavoisier'sche Nomenclatur schwefelsaures Chromoxyd-Kali in der Form von Alaun. Der Alaun ist ein Type; alle Alaune werden in dasselbe Modell geworfen; die Theorie der Typen will hauptsächlich ihre Form ins Gedächtniss rufen Sie handelt hierin wie ein Künstler, der uns beim Anblick von aus derselben Form hervorgegangenen Statuen sagen wird: dies ist die Venus von Milo in Gusseisen, in Blei, in Gyps. Den artistischen Typen hat er vorher im Auge, bevor er an die Materie denkt; er wird sich niemals ausdrücken, dass er uns Gusseisen, Gyps oder Bronze in der Gestalt der Venus von Milo zeigen will.“

Dumas, der, wie dieser Erguss zeigt, eine lebhaftes Phantasie hat, sieht nun durch die Substitutionserscheinungen eine vollständige Reform der Chemie bedingt. Die von Lavoisier geschaffene Nomenclatur genügt nicht mehr, um die neuentdeckten Thatsachen auszudrücken, ja sie widerspricht geradezu den Vorstellungen, welche nunmehr geltend zu machen sind.

Lavoisier's Benennungen erinnern stets an die Natur der Elemente, welche eine Verbindung zusammensetzen; die neue Nomenclatur dagegen müsse vorzüglich an die Molecular-Anordnung erinnern; die Natur der Elemente habe nur noch einen secundär zu betonenden Classificationswerth.

In ähnlicher Weise greift Dumas die elektrochemische Theorie an; und es ist nur zu bewundern, dass er dabei so glimpflich verfährt, da doch gerade Berzelius der entschie-

denste Gegner der Substitutionstheorie war, ja sogar im Anfang die Unvorsichtigkeit begangen hatte, die Möglichkeit der Substitution in Abrede zu stellen, ein Umstand, der, wie mir scheint, mehr als jeder andere dazu beigetragen hat, den Substitutionen in den Augen ihrer Vertreter ein ungehörliches Gewicht zu verleihen.

Dumas macht zunächst die ganz richtige Bemerkung, dass das durch Lavoisier eingeführte Princip des Dualismus der elektrochemischen Theorie günstig sei; dass also, könnten wir sagen, die Auffassung Berzelius' sich organisch aus der von Lavoisier gegebenen entwickle. Die unbefangene Geschichtsforschung wird auch hierin stets ein hohes Verdienst Berzelius' erkennen, weil er das Heil der Wissenschaft in einer stetigen, continuirlichen Entwicklung, nicht, wie Dumas und die Mehrzahl der französischen Chemiker, in dem Heraufbeschwören revolutionärer Gegensätze ersah.

Bildet, fragt Dumas, eine chemische Verbindung ein einfaches Gebäude oder ist ihre Construction doppelter Natur? „Nach der Theorie der Typen werden die Formeln vereinigt und geschrieben ohne Rücksicht auf die Spaltung eines jeden Körpers in zwei andere. Nach der elektrochemischen Theorie schreibt man sie in der Art, dass dem Geiste fortwährend diese beiden Hauptabtheilungen des Gebäudes, welche sie vorstellen, vorgeführt werden. Wir ersehen hieraus, wie die Theorie der Typen dahin geführt wurde, sich von der elektrochemischen Theorie zu trennen.“ — „Es ist nicht nöthig,“ meint er, „Herrn Berzelius zu sagen, dass nach den Ansichten der Elektrochemie die Natur der elementaren Theilchen der Körper die Haupteigenschaften der letzteren bedingen muss, während es nach der Substitutionstheorie vorzugsweise die Lagerung dieser Theilchen ist, woraus die Eigenschaften hervorgehen.“ — „Ueberall, wo die Theorie der Substitutionen und der Typen gleichartige Molecüle annimmt, worin einige ihrer Elemente durch andere ersetzt sein können, ohne dass das Gebäude in seiner Form oder in seinem äusseren Verhalten modificirt ist, spaltet die elektrochemische Theorie diese nämlichen Molecüle einzig und allein,

darf man sagen, um darin zwei sich gegenüberstehende Gruppen zu finden, welche sie dann kraft ihrer wechselseitigen elektrischen Thätigkeit sich verbunden denkt.“ — „Ich erkläre demnach, dass die von mir entdeckten Thatsachen unvereinbar sind mit der elektrochemischen Theorie des Herrn Berzelius, nach welcher der Wasserstoff immer positiv und das Chlor immer negativ sein soll, während wir sie sich ersetzen und dieselbe Rolle spielen sehen. Ich bin aber weit entfernt zu leugnen, dass nicht die chemischen und elektrischen Kräfte die nämlichen sein können, und es ist da, wo es sich einfach um eine eigenthümliche elektrochemische Theorie handelt, nicht der Ort, die Vertheidigung der allgemeinen Rolle der Elektrizität bei den chemischen Erscheinungen zu übernehmen.“

Dumas verwirft keineswegs die Ansicht, dass chemische und elektrische Kraft ein und dieselbe Quelle haben, er erkennt also das Princip der Theorie an, aber er verwirft die „Berzelius'sche“ Ansicht, dass das Chlor immer negativ, der Wasserstoff immer positiv sein soll. Wo stellt Berzelius diese Behauptung auf? So geht aus der Berzelius'schen Spannungstafel hervor, dass das Chlor positiv dem Sauerstoff, der Wasserstoff negativ den Metallen gegenübersteht. Es wird sich zeigen, dass wir nur den Begriff Molecül im Sinne der elektrochemischen Theorie zu fassen haben, und die unter Umständen electropositive Natur des Chlors ist klar ersichtlich.

„Wir haben zwei Systeme vorliegen: das eine schreibt der Natur der Elemente die Hauptrolle zu, das andere aber der Anzahl und der Anordnung derselben.“ Mit einer Art Kritik fügt dann Dumas bei: „Aufs Aeusserste getrieben wird, meiner Ansicht nach, ein jedes derselben ad absurdum führen.“ Wir acceptiren dieses Geständniss, so weit es die Dumas'sche Theorie anbetrifft, sehr gern; verwahren uns aber diese Ansicht auch auf die elektrochemische Theorie auszudehnen; eine vernünftige d. i. eine aus dem Wesen der Dinge geschöpfte Theorie führt niemals ad absurdum.

Wenn Dumas voraussetzte, dass das Substitutionsgesetz Ansichten versinnliche, welche unter anderen Chemikern auch

Liebig theile, so hatte er sich hierin getäuscht. Liebig bemerkt dagegen: „Ich bin weit entfernt, die Vorstellungen zu theilen, welche Herr Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitution verbindet; ich glaube, dass sich einfache und zusammengesetzte Körper nach ihren Aequivalenten vertreten, und dass in gewissen sehr beschränkten Fällen die Form und die Constitution der neuen Verbindungen sich nicht ändert.“ Diesen Fällen stehe eine so grosse Anzahl anderer gegenüber, wo sich dies nicht zeige, dass sie eher für Ausnahme einer Regel als für den Ausdruck der Regel gelten könnten. „Wer könnte in der That die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums, K S_5 , für schwefelsaures Kali ansehen, worin der Sauerstoff der Schwefelsäure, S O_3 , und des Kalis vertreten ist durch Schwefel, $\text{S S}_3 + \text{S K}$. Die Ansichten des Herrn Dumas würden bei der geringsten Ausdehnung über specielle Fälle hinaus unabwendbar auf Typen leiten, wo Schwefel mit Schwefel, Chlor mit Chlor in zweierlei Formen einander gegenüber stehen“⁷⁾.

Pelouze hält in seiner Kritik Dumas' namentlich das Widersprechende seiner Aussagen vor, die er zu verschiedenen Zeiten gemacht hat. Auf die Bemerkung Berzelius', dass das so elektronegative Chlor nicht auf dieselbe Art wie der Wasserstoff in ein organisches Radical eingehen könne, habe Dumas 1838 geantwortet, man unterlege ihm hier Ansichten, welche den von ihm gehegten geradezu entgegengesetzt seien. „Wenn man mir die Angabe unterlegt, dass der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, welches ganz dieselbe Rolle spielt, so schreibt man mir eine Meinung zu, gegen die ich feierlich protestire, indem sie mit Allem, was ich je über diesen Gegenstand geschrieben habe, in directem Widerspruch steht.“

Pelouze weist dann weiter nach, dass Dumas, um die Substitutionsgesetze durch die Typentheorie zu erklären, sich in einem *circulus vitiosus* bewegt. Denn verstehe man unter Substitution die Vertretung eines Körpers durch einen anderen, so bleibe hierbei nicht immer der Type unangetastet. Verbinde man aber von vornherein mit dem Wort Substitution die Idee der Erhaltung der Typen, so können die Substitutionserschei-

nungen zur Definition der Typen auf keine Weise beitragen, da sie selbst gerade durch diese Typen definirt sind ⁸⁾.

Die eingehendste und scharfsinnigste Kritik erfuhren jedoch Dumas' Aufstellungen durch Berzelius selbst. Dumas, sagt Berzelius, sucht uns nicht so sehr durch tief durchdachte Ansichten und unverwerfliche Beweise, als durch aus seiner innersten Ueberzeugung fliessende beredte Phrasen zu gewinnen ⁹⁾. Berzelius bestreitet, dass die Substitutionstheorie Reactionen vorhersehen lasse, worüber die Aequivalenttheorie nichts bestimmen könne. Dumas stelle die Frage: Was muss vor sich gehen, wenn man den Aether mit Chlor behandelt? Die Aequivalenttheorie wird antworten: Ich weiss es nicht vorher, es sind aber 20 bis 30 Verbindungen möglich, zwischen welchen der Versuch entscheiden muss. Stelle man dieselbe Frage an die Substitutionstheorie, so erhält man sogleich die Antwort: die Aequivalente des Wasserstoffs werden eins nach dem anderen gegen ein Aequivalent Chlor ausgetauscht, indem die Integrität der Typen beibehalten wird.

Berzelius antwortet hierauf: „Wenn es sich um eine genaue Prüfung einer wissenschaftlichen Frage handelt, so ist der geringe Werth leicht darzuthun, welchen eine solche Argumentation besitzt. Fragen wir so die Substitutionstheorie, was vor sich gehen wird, wenn man das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$ ($O = 8$), mit Chlor behandelt? Wenn die Substitutionstheorie nicht die vernünftige Antwort giebt, welche Dumas der sogenannten Aequivalenttheorie in den Mund legt, dass nämlich der Versuch entscheiden muss, so wird sie antworten, der Wasserstoff wird Aequivalent für Aequivalent gegen Chlor ausgetauscht, bis kein Wasserstoff mehr vorhanden ist. Eine Untersuchung zeigt nun, dass der Wasserstoff keineswegs ausgetauscht wird, dass aber ein Atom Indigblau sich ohne Zersetzung mit ein oder zwei Aequivalenten Chlor verbinden kann, um Körper zu bilden, die ganz verschiedene Eigenschaften besitzen, die mit Alkalien Verbindungen eingehen und sich in den neuen Verbindungen gerade so verhalten, als enthielten sie eine der Säuren des Chlors oder des Stickstoffs. Es sind also nur in den Wind gespro-

chene Worte, wenn man uns das Substitutionsgesetz als einen bei organischen Untersuchungen sicheren Führer darstellen will, als die in der Chemie allgemein angenommenen Vorstellungen; die Vorhersehungen dieser neuen Theorie sind, wie alle partiellen Meinungen, wahr für gewisse Fälle und irrig für andere; man kann niemals mit Gewissheit voraussagen, dass die Substitution des Wasserstoffs oder eines anderen Elementes gegen Chlor stattfinden wird, oder ob Verbindungen von anderer Natur auftreten. Dumas verspricht von Seiten der Substitutionstheorie Dinge, die er niemals wird realisiren können.“

Wenn auch das Beispiel, welches Berzelius hier giebt, das nicht vollständig beweist, was es beweisen soll — denn Indigo, $C_{16}H_5NO_2$, wird durch Chlor bei Gegenwart von Wasser zunächst oxydirt und geht in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, über, welches nicht mehr dem „Typen“ angehört und dieses bildet dann durch weitere Einwirkung Chlor- und Bichlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$ und $C_{16}H_3Cl_2NO_4$ —, so hat er doch darin Recht, dass hier eine Reaction vorliegt, welche, wenigstens in ihrer ersten Phase, die Substitutionstheorie nicht vorhersehen konnte. Nach dieser mussten zuerst entstehen $C_{16}H_4ClNO_2$, dann $C_{16}H_3Cl_2NO_2$ u. s. w. Ueberhaupt hätte die Substitutionstheorie eine allgemeine Geltung, läge ihr ein allgemeines Gesetz zu Grunde, so müsste für jede bekannte organische Verbindung das entsprechende Substitutionsproduct des Chlors auffindbar sein; wenn nicht, so ist eben die Typentheorie „wahr für gewisse Fälle, irrig für andere.“

Berzelius tadelt ferner, dass der chemische und der mechanische Type, auf welchen die Theorie ruht, zu unsichere Merkmale besitze. Dumas rechne alle diejenigen Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalte und welche dieselben chemischen Haupteigenschaften besitze, zu demselben chemischen Typen. „Dumas hat aber nicht erklärt, woran man erkennen kann, ob eine und dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe oder auf verschiedene Art mit einander verbunden sind; hierzu hat er gewiss gute Gründe, denn weder er noch irgend ein anderer Chemiker wird die ähnlichen oder verschiedenen Weisen unter sich ver-

gleichen können, in welchen eine und dieselbe Anzahl von Aequivalenten in verschiedenen Verbindungen vereinigt sein können. Da aber diese Frage das Fundament der Definition der chemischen Typen, welche nur willkürlich sein und von zwei verschiedenen Personen auf verschiedene Weise betrachtet werden kann, in sich schliesst, so ruht die ganze Vorstellung von den chemischen Typen auf einer unmöglich auszumittelnden Grundlage.“

Weil Dumas die Formel des Sumpfgases, CH_4 , verdoppelt, also C_2H_8 schreibt, um die „Typentität“ desselben mit Chloroform, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6$, zu erhalten, hält Berzelius ihm vor: „Es ist demnach evident, dass in Betreff der chemischen Typen die Verbindung der Atome unter sich auf eine und dieselbe Weise nur eine willkürliche Annahme ist, die bei verschiedenen Personen verschieden sein kann und dass der positive Punkt nur auf einem numerischen Verhältniss beruht.“

Dieser Vorhalt erscheint heute nicht mehr als stichhaltig, weil allgemein angenommen wird, dass das Chloroform dreifach gechlortes Grubengas, CHCl_3 , sei. Indess hat sich Dumas bei Aufstellung seiner Formeln seiner Theorie zu Liebe grosse Willkürlichkeiten zu Schulden kommen lassen. Berzelius wählt von den aufgestellten folgende aus:

Ameisensäure	. . .	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$
Methyloxyd	. . .	$\text{C}_2\text{O H}_6$
Chloroform	. . .	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6$
Kohlenwasserstoff	. .	$\text{C}_2\text{H}_2\text{H}_6$
		$\text{C}_2\text{H}_2 \begin{cases} \text{H}_2 \\ \text{Cl}_4 \end{cases}$
Kohlenstoffchlorid	. .	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Cl}_6$

„Dies sind,“ sagt Berzelius, „Verbindungen, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten, sechs in jedem Falle (zwei Atome Cl und H = ein Aequivalent) enthalten. Das erste Glied enthält zwei Atome Kohlenstoff; das zweite Glied besteht nur aus einem Aequivalent, das Wasserstoff, Sauerstoff oder Chlor sein kann, je nachdem das eine oder das andere besser dem vorgesetzten

Zweck sich anpasst. In dem dritten Gliede sind drei Aequivalente, welche unbestimmt Sauerstoff, Wasserstoff oder Chlor sein können. Wenn ein Element zur Vervollständigung des dritten Gliedes nicht hinreicht, so kann dieses ein oder zwei Aequivalente von einem oder dem anderen Elemente enthalten; wir haben davon durch die Formel, welche nicht mit einem Namen versehen ist, ein Beispiel gegeben. Es ist übrigens nicht nothwendig, dass ein Type drei Elemente enthält, er kann ebenso gut aus zwei oder vier zusammengesetzt sein. Die Rollen, welche die Elemente in einer Verbindung spielen, hängen nicht von der Natur dieser Elemente ab, sondern von ihrer Lagerung in der Verbindung. So spielt z. B. in vorstehendem Beispiel der Wasserstoff der Ameisensäure dieselbe Rolle wie der Sauerstoff in dem Methyloxyd und der Wasserstoff des letzteren dieselbe Rolle wie der Sauerstoff der Ameisensäure. Das Methyloxyd ist hiernach nichts anderes als Ameisensäure oder das, was der Sauerstoff in der einen ist, ist der Wasserstoff in dem anderen und umgekehrt. Wenn nun eine Verbindung nur zwei Elemente enthält, so multiplicirt man ihr Atom, bis die Summe der Aequivalente acht beträgt, wie dies bei dem Sumpfgas geschehen ist. In der vierten Formel und in dem Kohlenstoffchlorid der darauf folgenden werden die Atome des einen Elementes getheilt, damit man ein Aequivalent in dem zweiten Gliede und drei in dem dritten Gliede hat. Das Kohlenstoffchlorid ist hiernach Ameisensäure oder Methyloxyd mit Chlor statt des Wasserstoffs und ebenfalls mit Chlor statt des Sauerstoffs; das Sumpfgas ist Ameisensäure oder Methyloxyd, worin der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt ist. Dumas hat aber hier vergessen, die Fähigkeit der Substitutionstheorie in ihrer ganzen Ausdehnung anzugeben; wir haben gesehen, dass alle Elemente einer organischen Substanz, selbst der Kohlenstoff, ausgetauscht werden können; wenn wir nun in $C_2 Cl_2 Cl_6$ den Kohlenstoff durch Chlor ersetzen, so haben wir $Cl_4 Cl_2 Cl_6$ oder mit anderen Worten Methyloxydgas, in welchem alle Elemente durch Chlor ersetzt sind. Auf diese Art entstehen die molecularen Typen.“

Berzelius hat damit, wie mir scheint, mit haarscharfer

Logik gezeigt, zu welchen Folgerungen diese Theorie führt: sie führt ad absurdum, was übrigens Dumas selbst voraussah; nur hält er das, wie es scheint, für eine allgemeine Eigenschaft chemischer Theorien.

Berzelius erkennt ferner an, dass Dumas in seinen letzten Veröffentlichungen nicht mehr so heftig den elektrochemischen Ansichten opponirt habe, als früher. „Es ist nun nicht mehr nothwendig ein Gegner der Substitutionstheorie zu sein, um die elektrischen Beziehungen der Elemente zu vertheidigen. Er erkennt sie an. Sie können in dem Moment, wo die Verbindungen entstehen oder sich zersetzen, einigen Einfluss ausüben; sind die Elemente aber einmal verbunden, so weiss Niemand, welchen Antheil jedes Element in dem zusammengesetzten Körper hat. Dumas erklärt, dass er nur meine elektrochemischen Ideen bekämpft.“ Mit feiner Ironie setzt dann Berzelius hinzu: „Ich habe den Irrthum begangen zu vermuthen, dass die Natur der Verbindungen abhängt von der Natur der Elemente; er zeigt dagegen, dass die Natur der Elemente nichts damit zu thun habe und dass der Einfluss der Elemente auf die Eigenschaften der Verbindungen nur von ihrer Lagerung abhängt.“

Man sollte eigentlich glauben, dass solche Einwände, die allerdings vorwiegend logischer Natur sind, die Vertheidigung der Typentheorie und der „empirischen Regeln“ zu einer „misslichen Aufgabe“ gemacht hätten. Es wäre zwar anzuerkennen gewesen, dass in den Substitutionserscheinungen etwas Ungewöhnliches, von dem bis jetzt Bekannten Abweichendes vorliege. Aber deshalb das herrschende System, dessen genialer Schöpfer in so treffender Weise die Unzulänglichkeit der auf ein paar Beobachtungen gegründeten neuen Theorie nachwies, über Bord zu werfen: das war eine vermessene That, für welche sich in der Geschichte der exacten Wissenschaften schwerlich ein Analogon finden dürfte. Nunmehr, könnte man treffend mit Lange sagen, „bemächtigen sich kleinliche Gesichtspunkte des Ganzen der Untersuchung; zur Geringschätzung der Vergangenheit gesellt sich eine philisterhafte Ueberschätzung des gegenwärtigen Zustandes der Wissenschaft, bei welchem die landläufigen Hy-

pothesen als Axiome gefasst werden und blinde Ueberlieferungen als Resultate der Forschung gelten“¹⁰⁾.

Dumas hat zuerst den verwegenen Satz ausgesprochen, dass die Consequenzen einer chemischen Theorie ad absurdum führen müssten. Seit dieser Zeit hat sich in der Chemie die Meinung verbreitet, dass durch logische Deductionen diese Wissenschaft nicht vorwärts schreiten könne; seit dieser Zeit macht man für jede neue Erscheinung eine neue Hypothese, unbekümmert darum, ob man damit die eigenen, oder die „veralteten“ Anschauungen, oder auch die allgemeinen unumstösslichen Gesetze der Wissenschaft verletzt.

Die Natur der Verbindungen hängt ab von der Natur der Elemente. In diesem Satze ist der ganze Sinn der elektrochemischen Theorie ausgesprochen, in diesem liegt ihr Schwerpunkt. Ueber diesen Satz sind wir nicht hinaus; es ist dies ein Satz, der so lange als ein axiomatischer festzuhalten ist, bis man unwiderleglich bewiesen hat, dass Elemente nicht existiren, dass alle sogenannten Elemente Modificationen eines Elementes sind. Dumas sollte am besten wissen, dass dergleichen Speculationen als unstatthaft zu verbannen sind.

Es kann auf die Dauer dem menschlichen Geiste nicht genügen, ein unermessliches Heer von Verbindungen zu erzeugen. Man wird es, früher oder später, aufgeben, eine Reihe von Reactionen an jedem neu entdeckten Körper durchzuprobiren, um damit wieder einen neuen Körper zu entdecken. Allerdings speculirt man dabei immer im Sinne gewisser Theorien. Aber wie geartet sind diese? Diese Theorien haben allen Grund, die Frage zu vermeiden: Warum erhält man nun durch diese Reaction den gewünschten Körper nicht, den die Theorie voraussehen und dessen Entstehung sich so glatt, so elegant auf dem Papier darstellen lässt? Wenn die Entdeckung einer neuen Verbindung nicht die aufgewandte Mühe lohnt, so wirft man eben den Versuch zu der Unzahl der verlorenen. Und doch wären gerade diese verlorenen Versuche die kostbarsten in der Hand des gewissenhaften und philosophisch gebildeten Forschers: sie befähigen ihn, rückwärts einen Schluss auf die

Brauchbarkeit der Theorie zu ziehen, von welcher aus dieselben unternommen wurden.

Friedrich Mohr, dieser geistvolle und ideenreiche Chemiker, hat den wunden Punkt der heutigen Chemie in folgenden Worten treffend dargelegt: „Die Masse des Materials in der organischen Chemie hat auf eine schreckenerregende Weise dadurch zugenommen, dass man gewisse Verfahrungsarten auf sehr viele organische Stoffe anwenden kann. Durch Einleiten von Chlor oder Erwärmen mit Brom erhält man gechlorte und gebromte Körper. Durch Behandlung dieser mit Zink oder Natrium sucht man das Chlor wieder zu entfernen und erhält den ursprünglichen oder einen neuen Körper. An die Stelle von Chlor kann man durch ein gleichartiges Verfahren Schwefel, Selen, Tellur, Cyan bringen; wieder durch ein Verfahren kann man an die Stelle des Chlors mehr oder weniger basische Metalle bringen; durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren verbinden sich Stoffe, die unter gewöhnlichen Verhältnissen indifferent gegen einander sind; durch Oxydiren mit Salpetersäure erhält man neue Säuren. Durch ähnliche Verfahrungsarten wird das grosse Heer der Derivate immer nur vergrössert. Wenn einmal ein solches Verfahren bekannt ist, so ist nichts damit gewonnen, wenn man es auf jeden Körper anwendet, den man in die Hand bekommt. Es ist eine ganz gleichgültige Sache, ob dieser oder jener Körper ein oder zwei Atome Chlor aufnimmt. Man sollte zuletzt einsehen, dass man mit den Derivaten auf dem gepflasterten Wege der Wissenschaft keinen Nutzen schafft, und dass dieselben sehr bald wieder von den neuen darüber gelagerten Derivaten bedeckt und vergessen gemacht werden. Nimmt man noch die Unsicherheit der Formeln hinzu, über die Kroenig ein betrübendes Bild aufgestellt hat, so verliert der Werth dieser Errungenschaften sowohl an Interesse als an Vertrauen“ ¹¹⁾.

Ein Grundfehler der durch Dumas eingeleiteten Richtung ist ferner der Mangel jeder geschichtlichen Auffassung ¹²⁾. Allerdings versichert uns Dumas: „Der Einfluss der Natur der Molecüle ist von Lavoisier so gut definirt, der ihres Gewichtes

von Berzelius durch seine unsterblichen Arbeiten charakterisirt werden. Man kann sagen, dass die Entdeckungen von Mitscherlich sich auf den Einfluss ihrer Form beziehen, und die Zukunft wird lehren, ob die gegenwärtigen Arbeiten der französischen Chemiker bestimmt sind, uns den Schlüssel über die Rolle in die Hand zu geben, welche ihrer Lagerung angehört¹³⁾.

Das hört sich sehr gut an; aber beim Lichte betrachtet sind dies Phrasen, „in den Wind gesprochene Worte.“ Der moderne Chemiker mag sich blähen in dem Gedanken, dass der Einfluss der Natur der Molecüle, so wie der ihres Gewichtes und ihrer Form bereits definirt worden ist, und dass man nun nichts weiter zu thun habe, als den Einfluss ihrer Lagerung nachzuweisen; es ist dies eine Behauptung, die vollständig im Sinne seiner Bestrebungen liegt und diese gewissermaassen rechtfertigt. In der That aber wissen wir nichts, gar nichts über den Einfluss des Gewichtes der Molecüle, Berzelius wenigstens hat hierüber gar nichts geäußert; überhaupt wurde in der ganzen damaligen Zeit diese Frage kaum berührt. Ferner wissen wir gar nichts über den Einfluss der Form der Molecüle; denn wir haben ja nicht einmal einen Begriff von ihrer Form. Wie kann man also von dem Einfluss ihrer Form sprechen? Von welchem Einfluss nun die Natur der Molecüle ist: das ist eben heute noch die brennende Frage. Dumas und seine Nachfolger haben bekanntlich diese dahin beantwortet, dass der Einfluss der Natur der Molecüle von nur untergeordnetem Werthe sei und dass auf die Stellung alles ankomme. Damit ist aber die Frage nicht gelöst worden; wohl aber wurde ihre Lösung durch diese ungeheuerliche Behauptung zurückgedrängt und verzögert.

Welchen Einfluss die Stellung der Molecüle ausübe, das kann offenbar erst dann ermittelt werden, wenn der Einfluss ihrer Natur erschöpfend bestimmt ist. Der Beantwortung der ersteren Frage muss also naturgemäss die der letzteren vorhergehen. Jedes Element ist durch bestimmte, unveräusserliche Eigenschaften charakterisirt, mittelst deren eben der Chemiker es erkennt und unterscheidet. Es ist nun widersinnig anzuneh-

men, dass diese Eigenschaften in der Verbindung verloren gegangen sein sollen, nachdem man das Element auf Grund dieser Eigenschaften jeden Augenblick wieder aus seinen Verbindungen abscheiden kann. Es ergiebt sich daraus mit logischer Nothwendigkeit, dass ein Element in seinen Verbindungen nur kraft seiner Natur existiren und sich erhalten kann. Wäre dies nicht der Fall, so müsste mit dem Eingehen einer Verbindung auch der Untergang eines Elementes verknüpft sein.

Die Frage nach dem Einfluss der Natur der Atome, so wie wir sie auf Grund des Begriffes Element zu fassen haben, und die Frage nach dem Einfluss der Lagerung in einer Verbindung, so wie sie Dumas auffasst, stehen gänzlich unvermittelt und gegensätzlich neben einander. Lavoisier, eigentlich nur der Monograph des Sauerstoffs, soll bereits die Natur der Atome bestimmt haben, und Dumas behauptet hintennach: diese käme gar nicht in Betracht, die Lagerung, die Stellung bedinge Alles; das sind greifbare Widersprüche. Uebrigens wurde die Wissenschaft keineswegs durch Lavoisier's Arbeiten über den Einfluss der Natur der Atome aufgeklärt; das hat erst Berzelius angebahnt, und gerade hierin sind wir noch nicht über ihn hinausgekommen.

Dumas ist unfähig, die bewegende Idee in der Entwicklung der Wissenschaft zu erfassen; er ist nicht beseelt von dem Gedanken, dass die Kräfte eines Individuums zur Lösung der ungeheuren Aufgabe verschwindend klein sind und dass nur durch Vereinigung Vieler, die nichts verbindet, als die interesselose Hingabe, diese erreicht werden kann. Dumas verwechselt, wie es scheint, die wissenschaftliche Arbeit mit dem ordinären Kampfe um das Dasein, von welchem eben jene befreien und erlösen soll.

Wo die von ihm aufgestellte Substitutionstheorie in Frage kommt, sieht Dumas in allen Thatsachen, selbst in den widersprechendsten, nur eine Bestätigung, wenn es sich darum handelt, diese zu vertheidigen, so hört Dumas auf, Denker und selbst Chemiker zu sein, er macht dann bei Interpretation der Thatsachen die wunderlichsten Fehler, die er selbst einem

Schüler in einem anderen Falle derb gerügt hätte. Dumas, der Experimentator, und Dumas, der philosophische Denker, sind zwei grundverschiedene Charaktere; die Spaltung, welche Dumas in der Chemie hervorbrachte, ging durch sein eigenes Wesen. Wenn uns die Versuche und die Hilfsmittel, mit welchen Dumas die Chemie bereicherte, Bewunderung einflössen, so erfüllt uns nicht selten die Art der Deutung mit Mitleiden: Der Denker ist dem Arbeiter nicht gewachsen. Der Grund dieses Missverhältnisses scheint mir folgender zu sein: Dumas hat sehr früh erkannt, dass die Entdeckung einer neuen Verbindung, einer neuen Methode oder die Einführung eines neuen Hilfsmittels viel mehr geeignet ist, Anerkennung, ja Ruhm einzutragen, als die stille, geräuschlose, uneigennützige Arbeit des Denkens, die ja ohnedies nur der kleinere Theil zu schätzen vermag. Da nun Dumas nicht allein im Dienste der Wissenschaft stand, sondern auch im Banne egoistischer Motive lag, so verkümmerten in ihm die edleren Kräfte des Geistes: die technischen Fähigkeiten vervollkommneten sich auf Kosten der intellectuellen.

Dumas macht deshalb auch die technische Fertigkeit zur Hauptsache, er thut dies, weil sie an ihm die Hauptsache ist.

„Was ein Wesen zu dem macht, was es ist,“ sagt L. Feuerbach, „das ist eben sein Talent, sein Reichthum, sein Schmuck. Wie wäre es möglich, sein Sein als Nichtsein, seinen Reichthum als Mangel, sein Talent als Unvermögen wahrzunehmen? Hätten die Pflanzen Augen, Geschmack und Urtheilskraft — jede Pflanze würde ihre Blume für die schönste erklären; denn ihr Verstand, ihr Geschmack würde nicht weiter reichen, als ihre producirende Wesenskraft. Was die producirende Wesenskraft als das Höchste hervorbrächte, das müsste auch ihr Geschmack, ihre Urtheilskraft als das Höchste bekräftigen, anerkennen. Was das Wesen bejaht, kann der Verstand, der Geschmack, das Urtheil nicht verneinen; sonst wäre der Verstand, die Urtheilskraft nicht mehr der Verstand, die Urtheilskraft dieses bestimmten, sondern irgend eines anderen Wesens. Das Maass des Wesens ist auch das Maass des Verstandes“ ¹⁴⁾.

Selbst in einer Theorie erkennt Dumas nur die Darlegung oder die Zusammenfassung technischer Fertigkeiten. So sagt er z. B. über die elektrochemische Theorie Ampère's Folgendes: „Des Herrn Ampère's Hypothese ist, so sinnreich sie ist, durchaus unzulässig. Dies ist das Loos — ein Umstand, der wohl zu beachten ist — aller Verwandtschaftstheorien und Systeme molecularer Gruppierungsarten, welche von Physikern aufgestellt werden. Auch wenn sie selbst, wie Herr Ampère, genaue Kenntnisse von den Erscheinungen und Gesetzen der Chemie haben, macht sich dennoch der Mangel an praktischer Fertigkeit stets bei ihnen bemerklich“ ¹⁵⁾.

Ich glaube nicht, dass eine solche Ansicht über den Werth oder Unwerth einer Theorie jemals ausgesprochen worden ist; für Dumas ist sie im hohen Grade bezeichnend. Nicht in der Mangelhaftigkeit ihrer Voraussetzungen, also ihrer philosophischen Basis, sieht Dumas den Grund der Unzulänglichkeit der Ampère'schen Theorie: es ist dies ein Punkt, den zu entscheiden er sich nicht berechtigt fühlt; nein! er findet ihn in dem Mangel der technischen Fertigkeiten des Aufstellers. Ihm ist die Chemie keine Wissenschaft, sondern mehr eine Fingerfertigkeit.

Dumas ist nun der Abgott der französischen Chemiker. Warum? Weil eben Dumas die praktische Fertigkeit so sehr rühmt und diese in ihnen zur Virtuosität entwickelt ist.

Umgekehrt erfährt Berzelius von ihnen nur die halbe Schätzung: nur insoweit er Praktiker ist. So sagt z. B. Wurtz von Berzelius: „Trotz der grossen Zahl und Bedeutung seiner Entdeckungen hatte er seine Erfolge mehr der Ausdauer als dem Genie zu danken. Mit Bewunderung erfüllt bei seinen Arbeiten mehr die Genauigkeit der Beobachtungen und die logische Strenge seiner Deductionen als der Glanz und die Tiefe der Ideen“ ¹⁶⁾.

Der ausdauernde Berzelius ist es, der Herrn Wurtz imponirt, nicht der Glanz und die Tiefe seiner Ideen. Glanz der Ideen! ich verstehe dieses Wort nicht; aber so viel ist gewiss,

dass die Wahrheit niemals in einem glänzenden Gewande erschienen ist, dass sie stets die prunkende Phrase verschmäht hat. „Denn wo die Phrase sich zeigt, verhüllt die Wahrheit schweigend ihr Haupt und entfernt sich“ ¹⁷⁾).

Nicht die Tiefe der Ideen? Wir müssen das Wurtz nachsehen: das Maass des Wesens ist das Maass des Verstandes. In der That sind die Ideen Berzelius' so tief, dass wir heute noch nicht, trotz aller gegentheiliger Versicherung, über sie hinweggekommen sind, so tief, dass sie eben nicht die Ansicht eines Mannes, sondern die einer ganzen Epoche repräsentiren, deren Dauer heute noch nicht abgelaufen ist.

Gerade in Berzelius steht der Philosoph über dem Arbeiter, jener ist das bewegende Princip, jener leitet, vergleicht, ordnet, deutet, dieser ist nur das dienstwillige, unermüdliche Werkzeug. Der Philosoph ersieht in der Vielheit der Erscheinung die Einheit, das gemeinsame Band, während ein Arbeiter, wie Dumas, jedem neuen Eindrücke erliegt: daher die logische Consequenz Berzelius', daher die laxen, zerfahrene Auffassung Dumas'.

Ich bin der Ansicht, dass Dumas' Theorie durch Berzelius logisch und sachlich widerlegt worden ist. Indess habe ich oben einige Behauptungen aufgestellt, die nicht vollständig durch das Mitgetheilte begründet erscheinen möchten; ferner ist trotz dieser Kritik und trotz einer fast vierzigjährigen Zeitdauer, welche inzwischen verflossen ist, die Bewunderung Dumas' noch immer nicht auf ihr berechtigtes Maass zurückgeführt. Dies sind die Gründe, welche mich veranlassen, diese Theorie einer nochmaligen Kritik zu unterwerfen und auf einige grobe Fehler und Willkürlichkeiten darin aufmerksam zu machen, welche meines Wissens eine Beleuchtung noch nicht gefunden haben, welche aber die nothwendige Folge solcher verfrühten und einseitigen Aufstellungen sind. Schritt für Schritt werde ich die Dumas'schen Aufstellungen verfolgen, so wie er sie in seinem Handbuch der angewandten Chemie niedergelegt hat ¹⁸⁾.

„Theorie der Substitutionen. Als ich die Wirkung des Chlors auf verschiedene Körper genau untersuchte, wurde ich veranlasst, folgende Regeln aufzustellen:

1. „Wenn einem wasserstoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff etc. der Wasserstoff entzogen wird, so nimmt er für jedes Wasserstoffatom, welches er abgiebt, ein Atom Chlor, Brom und Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2. „Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modification.

3. „Enthält der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff ohne dass derselbe durch einen anderen Körper wieder ersetzt würde; entzieht man ihm jetzt noch mehr Wasserstoff, so wird dieser, genau wie erwähnt, ersetzt.

„Seitdem ich zur Aufstellung dieser Regeln mich veranlasst sehe, habe ich versucht, sie auf alle mir bekannten Erscheinungen anzuwenden und habe auch wirklich noch keine Thatsache gefunden, mit welcher sie nicht im Einklange ständen. Ich werde einige Beispiele davon anführen:

1. „Es ist bekannt, dass die Sauerkleesäure unter Einfluss der Salpetersäure sich gänzlich in Kohlensäure verwandelt. Aus der Formel $C_4 O_3 H_2 O$, welche der Oxalsäure angehört, ersieht man, dass die beiden Atome Wasserstoff, welche dem Wasser angehören, der Oxalsäure entzogen werden, ohne dass sie wieder ersetzt würden, und es bleibt dann $C_4 O_4$ oder Kohlensäure. Wenn der Oxalsäure die von Dulong angenommene Formel, $C_4 O_4 H_2$, zukäme, so würde meine Regel nicht mehr darauf anwendbar sein und es müsste sich dann die Verbindung $C_4 O_5$ bilden.“

Es ist für unseren Zweck ganz gleichgültig, welche Formel der Oxalsäure eigentlich zukommt; es handelt sich hier bloss darum, zu zeigen, von welchem Geiste Dumas geleitet wird, wenn er eine Formel aufstellt. In seiner Argumentation sind hier zwei schwere Fehler, von denen der eine vorwiegend logischer, der andere vorwiegend chemischer Natur ist. Dumas fasst das Wasser hier offenbar als Krystallwasser und nicht als

Constitutionswasser auf; denn in letzterem Falle hätte er die Dulong'sche Formel anerkennen müssen, da er selbst ein Vertreter der Wasserstoffsäurentheorie war. Sofort aber vergisst Dumas den Unterschied, welcher zwischen Krystallwasser und Constitutionswasser zu machen ist; er vergisst, dass durch Herausnahme des Krystallwassers nur ein Zerfall der äusseren Gestalt herbeigeführt werden kann, nicht aber ein Zerfall des Molecüles; dieser kann erst dann eintreten, wenn das Constitutionswasser angegriffen oder herausgenommen wird. Diese Verschiedenheit des Verhaltens von Krystallwasser und Constitutionswasser bildete eben damals und bildet heute noch die Kriterien derselben; man wäre überhaupt nicht darauf gekommen, einen Unterschied zu machen, wenn man dies nicht beobachtet hätte. Indess kann man Dumas einen solchen logischen Fehler nicht allzu hoch anrechnen.

Der zweite Fehler ist chemischer Natur; er wiegt deshalb schwerer, weil Dumas hauptsächlich Chemiker in der gewöhnlichen Bedeutung des Wortes ist. Nach Dumas ist der Wasserstoff an den Sauerstoff direct gebunden; durch die Einwirkung der Salpetersäure wird nun nach ihm der Wasserstoff entfernt, diese aber kann nur oxydirend wirken: sie tritt Sauerstoff ab, welcher sich mit dem Wasserstoff wieder nur zu Wasser verbinden kann. Dumas kommt damit zu einer absolut unmöglichen Reaction: er stellt sich vor, dass die Salpetersäure, so zu sagen, den Wasserstoff des Wassers oxydire, in ein niedrigeres Stickstoffoxyd übergehe und sich dabei doch nur Wasser bilde. Welche Vorstellungen muss Dumas von chemischen Reactionen, von chemischer Arbeit gehabt haben, um zu solchen Absurditäten zu gelangen. Wäre Dumas vorurtheilsfrei gewesen, wäre nicht schon seine Substitutionstheorie in ihm zu einem Dogma verknöchert, so hätte er gerade zu dem umgekehrten Schluss kommen müssen: er hätte einsehen müssen, dass die Formel Dulong's eine unendlich höhere Berechtigung habe. Es ist zwar nicht zu bezweifeln, dass Dumas seinen Fehler wohl eingesehen haben würde, wenn man ihm seinen Ideengang in seiner Nacktheit aufgezeigt hätte; aber das Resultat bleibt

doch dieses, dass der menschliche Geist auf die unmöglichsten Dinge verfällt, wenn ihm eine Meinung zur Gewohnheit geworden ist. Auch in der Chemie nützen die praktischen Fertigkeiten nichts, wenn es an dem logischen Verständniss fehlt.

Ein Büchermacher unberühmten Namens hatte den Vorgang bei der Rasenbleiche folgendermaassen erklärt: Unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zersetzt sich das Wasser, mit welchem die Leinwand benetzt wird, in Wasserstoff und Sauerstoff, welcher letzterer, als Ozon entwickelt, sich mit den Elementen des färbenden Pigmentes verbindet. Liebig, dem diese Behauptung zu Gesichte kam, nahm Anlass, seine Zuhörer vor den Compilationen dieses Autors zu warnen, indem er noch bemerkte, dass ein Candidat, der eine solche absurde Erklärung geben würde, bei ihm durch das Examen fiele. Die Erklärung, welche Dumas von der Ueberführung der Oxalsäure in Kohlensäure durch Einwirkung der Salpetersäure giebt, ist genau von demselben Kaliber. Man sieht, es hat seine Vortheile, wenn man ein Professor der Pariser Universität ist!

Wie Ironie klingt es, wenn Dumas die Dulong'sche Formel verwirft, weil seine Regel darauf nicht passt. In solchen Händen sind Formeln, Regeln knetbares Wachs, mit welchen man Alles beweist und Alles bestreitet.

Dumas scheint vergessen zu haben, was ihm de la Rive einst schrieb. Dieser Brief, den Dumas naiver Weise selbst veröffentlicht, zeigt recht klar, was ein vorurtheilsfreier Mann, ein Vertreter einer viel höher entwickelten Wissenschaft, von der Substitutionstheorie und von den Beweisen mittelst chemischer Formeln hielt.

De la Rive schreibt: „Ich habe Ihre Untersuchungen über die Substitutionen mit grossem Interesse gelesen. Sie haben mich um so mehr interessirt, als ich seit mehr als einem Jahre mit einer ziemlich grossen Arbeit über die elektrochemischen Theorien beschäftigt bin. Ich gestehe, ich wage es nicht, so weit zu gehen, wie Sie, und ohne an die Theorie von Berzelius zu glauben, so wie er sie ausgesprochen hat, kann ich mich nicht enthalten, zu glauben, dass etwas Gegründetes in der sich auf

die chemischen Kräfte der Körper beziehenden Tafel liegt. Ich kann kaum annehmen, dass der Wasserstoff genau die Rolle des Chlors spielen kann. Erlauben Sie mir zu fragen, ob die Chemiker nicht etwas leicht zu Werke gehen, wenn sie ihre Symbole in jeder Art gruppieren? Es liegt in diesen leicht vorgenommenen Veränderungen etwas, was uns anderen Naturforschern nicht vollkommen Genüge leistet und was etwas zu willfährig nach allen Verbindungen sich zu richten scheint. Liegt nicht etwas Arbiträres in der Art, wie die Chemiker diese Wahlen vornehmen? Sie gruppieren, um die elektrochemischen Theorien anzugreifen, ihre Formeln auf eine gewisse Weise, sogleich gruppiert sie Herr Berzelius, um diese Theorie zu vertheidigen, auf eine andere Art: wo ist das Naturgesetz? " 19).

Gewiss, scharfsinniger de la Rive, diese Formeln sind etwas sehr Willkürliches, wenn sie nicht aus einer alles umfassenden Grundlage hervorgegangen sind.

2. „Die Ameisensäure verwandelt sich unter Einwirkung des Quecksilber- und Silberoxyds in Kohlensäure und die $C_4 H_2 O_3$ zeigt, indem sie H_2 verliert, dafür O aufnehmen muss, wodurch auch $C_4 O_4$ oder Kohlensäure bleibt.“ Hier nun wird der mit dem Kohlenstoff verbundene Wasserstoff oxydirt, die Oxydation erstreckt sich nur auf die „wasserfreie“ Säure, während das Wasser, wie billig, nicht oxydirt wird. Es geschieht dies aber offenbar nur aus dem Grunde, weil sonst die „empirische Regel“ nicht klappen würde.“

3. „Der Alkohol verwandelt sich unter dem oxydirenden Einfluss der Luft in Essigsäure. Die Chlorsäure wirkt, indem sie denselben oxydirt, auf gleiche Weise. Nimmt man nun an, dass der Alkohol $C_8 H_8, H_4 O_2$ enthält, so muss der Sauerstoff vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff einwirken, und wenn er diesem H_4 entzieht, so werden sie durch O_2 ersetzt. Es entsteht dann $C_8 H_8 O_4$ oder wasserhaltige Essigsäure, welche man durch $C_8 H_6 O_3 + H_2 O$ ausdrückt. Nimmt man nun an, dass das erzeugte Wasser sich mit der Säure selbst wieder vereinigt, so würde man $C_8 H_6 O_3 H_6 O_3$ haben, welches die Essigsäure im Maximum der Dichtigkeit gäbe.“

Hier wird nun der Aetherintheorie und der empirischen Regel zu Liebe die ganz unbegründete Voraussetzung gemacht, dass der Alkohol aus dem Kohlenwasserstoff, C_8H_8 , und aus zwei Moleculen Wasser bestehe. Die Oxydation selbst vollziehe sich an dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs, was eine richtige Vorstellung einschliesst. Willkürlich erscheint aber Dumas darin wieder, dass er, ohne einen Grund anzugeben, das eine Molecul Wasser des Alkohols gleichsam in das Radical der Säure eintreten lässt, während das andere als basisches Wasser bestehen bleibt. Ein innerer Grund ist nicht ersichtlich und das Zwingende bleibt nur die empirische Regel. Nebenbei prognosticirt das Entdeckergenie ein neues Essigsäurehydrat mit drei Moleculen Wasser. Hätte Wurtz sich nur bemüht diese Verbindung zu entdecken, so hätte sich jedenfalls seine Beurtheilung Dumas' weniger panegyrisch gestaltet und er wäre der Wahrheit näher gekommen. Es scheint mir aber, dass gerade solche Ideen das enthalten, was Wurtz „glänzend“ und „tief“ nennt; der Mangel der Strenge der logischen Deduction macht sich aber darin unangenehm fühlbar.

4. „Wird der Alkohol mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure behandelt, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Entzieht man nun der Verbindung C_8H_8, H_4O_2 durch diese kräftige Oxydation H_8 gänzlich, so sind O_4 erforderlich, um ihn zu ersetzen. Man hat sonach wirklich $C_8H_4O_6$ oder zwei Atome wasserfreie Ameisensäure.“ Hier erfolgt die Oxydation wieder unter den normalen Voraussetzungen, welche unter drei gemacht wurden. Nur schlüpft auf eine nicht näher bezeichnete Weise das Wasser des Alkohols in die Ameisensäure hinein und dieselbe verwandelt sich auf einmal in eine wasserfreie.

5. „Das Oel der holländischen Chemiker (Chlorkohlenwasserstoff), $C_8H_8Cl_4$, zersetzt sich im Sonnenlichte unter Einwirkung von Chlor und verliert seinen ganzen Wasserstoffgehalt. Dagegen nimmt es Cl_8 auf und bildet den Chlorkohlenstoff, C_8Cl_4 , welchen Faraday auf diese Weise erhalten hat.

(Soll wohl heissen $C_8Cl_{12} = C_4Cl_6$?)

6. „Die Blausäure verliert unter Einwirkung von Chlor

ihren Wasserstoff gänzlich und die Formel $Cy H$ verwandelt sich in $Cy Cl$, welche Umwandlung, wie bekannt, bei der Bildung des Chlorcyans und ähnlicher Körper stattfindet.

7. „Das ätherische Bittermandelöl, $C_{28}H_{10}O + H_2$, verliert H_2 , wenn es der Luft ausgesetzt wird, und nimmt dagegen O auf, und verwandelt sich so in Benzoësäure, $C_{28}H_{10}O_3$. Wird das nämliche Oel mit Chlor zusammengebracht, so muss es $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$ geben, was ganz mit den bekannten Thatsachen übereinstimmt.

8. „Das ätherische Oel des Zimmtes, $C_{36}H_{18}O_2$, verwandelt sich an der Luft oder durch Einwirkung des Sauerstoffs in eine Säure (Cinnamsäure), $C_{36}H_{16}O_3$. Es verliert also H_2 und nimmt dafür genau O auf, wie es die Theorie voraus bestimmte. Mit Chlor giebt sie eine krystallisirte Verbindung, welche $C_{36}H_8Cl_8O_2$ enthält, und daher gegen die abgegebene H_8 wieder Cl_8 aufgenommen hat, welches mit den hier aufgestellten Regeln ganz übereinstimmt.“

Die unter 5., 6., 7. und 8. angeführten Thatsachen sind richtig, aber die Thatsache 5. wurde von Faraday, die unter 6. von Gay-Lussac, die unter 7. von Wöhler und Liebig, und nur die unter 8. von Dumas und Peligot festgestellt. Aber keiner von jenen Forschern, von denen vielleicht jeder Dumas an Geist und Scharfsinn übertraf, mindestens aber ihm gleichkam, wurde dadurch zur Aufstellung einer Substitutionstheorie veranlasst.

9. „Da der Zucker unserer Aethertheorie gemäss so zusammengesetzt ist, dass man ihn als Kohlenäther betrachten kann, so würde seine Mischung durch C_4O_4, H_8C_8, H_2O ausgedrückt werden. Nun ist aber bekannt, dass die Salpetersäure ihn in Sauerkleesäure verwandelt, wobei dann H_8 durch O_4 ersetzt werden, und H_2 ganz verschwinden, wodurch Sauerkleesäure entstehen muss. Man hat dann $C_{12}O_9$ oder drei Atome Oxalsäure.“

„Die Zusammensetzung des Zuckers würde sich nicht auf diese Weise erklären lassen, wenn man mit Berzelius annehmen wollte, dass er aus $C_{26}H_{21}O_{10}$ zusammengesetzt sei. Eben

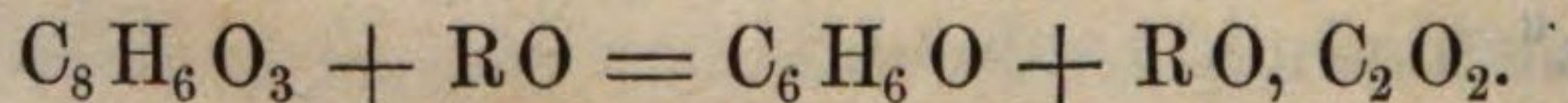
so wenig wäre diese Erklärung auf ihn anwendbar, wenn man ihn wasserfrei annähme.“

Hier combinirt Dumas die unter 1. aufgestellte und kritisirte Vorstellung von der Substitution des Wasserstoffs mit der richtigen und beweist durch diesen tiefsinnigen und glänzenden Einfall einerseits die Richtigkeit der empirischen Regel, andererseits die Richtigkeit seiner Vorstellung von der Zusammensetzung des Zuckers. Nur ist zu bemerken, dass seine Vorstellung davon noch unklarer, noch verschwommener als unter 1. ausgedrückt ist: er lässt nämlich den Wasserstoff mit zwei Atomen verschwinden. Wahrscheinlich ist in Dumas nach und nach die Ahnung aufgedämmert, dass es doch seine Schwierigkeiten haben dürfte, den Wasserstoff vom Sauerstoff wegzuoxydiren; deshalb lässt er ihn verschwinden!

10. „Wenn dem Alkohol die Formel C_8H_8, H_4O_2 zukommt, so kann man ihm durch Chlor H_4 , entziehen, ohne dass diese ersetzt würden, so dass derselbe in Essigäther, $C_8H_8O_2$, verwandelt wird, was auch wirklich stattfindet. Jedes freigewordene Wasserstoffatom kann dann durch ein Atom Chlor ersetzt werden, und es wird nun, abgesehen von den intermediären Verbindungen, Chloral, $C_8H_2O_2Cl_6$, erzeugt, worauf demnach die oben erwähnte Regel sich genau anwenden lässt. Die Analyse dieses Körpers gerade hat zu der Aufstellung derselben geführt.“

Die Ueberführung des Alkohols in Essigäther mittelst Chlor existirt nur in der Einbildung des Herrn Dumas; es ist meines Wissens keine Thatsache bekannt, welche darauf hinwiese. Aus allgemeinen Gründen ist anzunehmen, dass eine solche Bildung überhaupt unmöglich ist. Das Uebrige lässt sich dann allerdings nach Regel 1 deuten.

11. „Der Brenzessiggeist wird durch die Zersetzung der wasserfreien Essigsäure erzeugt. Er bildet sich, wenn man ein essigsaures Salz destillirt, wobei folgende Reaction stattfindet:



„Die Essigsäure verwandelt sich demnach in Essiggeist und Kohlensäure. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, dass der Brenzessiggeist, seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach

zu urtheilen, kein Wasser enthält. Behandelt man ihn mit Chlor, so verliert er H_2 und nimmt Cl_2 auf, indem er die Verbindung $C_6H_4Cl_2O$ bildet.

Die Ueberführung des Acetons in Bichloraceton ist die zweite von Dumas entdeckte Thatsache, welche, äusserlich wenigstens, die Aufstellung der Substitutionstheorie rechtfertigen könnte; die Thatsachen 5., 6. und 7. sind von anderen Forschern festgestellt worden, von denen aber jeder zu viel wissenschaftlichen Tact und Scharfblick hatte, um daraus eine Substitutionstheorie ableiten zu können. Die Deutung der übrigen Thatsachen nach dieser Theorie beruhen, wie nachgewiesen wurde, auf falschen und mitunter höchst willkürlichen Voraussetzungen.

Wie Dumas trotzdem dazu kam, eine so bedeutende Rolle in der Chemie zu spielen, das ist eines von den Geheimnissen der französischen Chemie. Ich habe versucht, dasselbe psychologisch nach Zöllner, abstract philosophisch nach Feuerbach zu erklären. Dumas, das muss anerkannt werden, verstand wenigstens äusserlich sich das Ansehen eines philosophischen Forschers zu geben. So fährt er, anschliessend an das Vorhergehende, fort:

„Wenn diese Thatsachen zusammengenommen die weiter oben aufgestellten Regeln genügend rechtfertigen, so ist es auch klar, dass der Alkohol die Formel C_8H_8, H_4O_2 hat und dann würde auch die ganze Aethertheorie bewiesen sein.

„Wollte man im Gegentheil die Theorie der Substitutionen ganz unbeachtet lassen, und die Uebereinstimmung der Thatsachen mit dieser Theorie als ein Spiel des Zufalls ansehen, so bietet diese Betrachtungsweise dennoch eine nützliche Lehre dar. Hätte man nämlich hier die Aethertheorie nicht als festen Angelpunkt genommen, so würde das Studium dieser zusammengesetzten Körper, welche der Theorie der Substitutionen zur Grundlage dienten, sehr schwierig gewesen sein.

„Die Theorien haben also den Vorthail, dass sie zur genauen Prüfung aller Thatsachen nöthigen, welche damit im Widerspruche stehen, wodurch dann

endlich dargethan wird, dass diese Thatsachen entweder nicht richtig aufgefasst worden, oder dass die Theorie selbst modificirt werden muss. In einer Wissenschaft ohne Theorie, wie dies in letzter Zeit die organische Chemie gewesen ist, können sich unrichtige Thatsachen beliebig aufhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie suchen und entdecken lehrt.“

Es sind dies gewiss goldene Worte; aber leider stehen diese bei Dumas nur auf dem Papier, sie sind nicht in Fleisch und Blut übergegangen; Dumas kennt sie nur in abstracto, bewährt sie nicht in concreto. Wenn Dumas den Zufall verwirft, so muss ich, obwohl kein Freund des Zufalls, erklären, dass ich diesen doch einer Dumas'schen Theorie vorziehen würde; denn letzterer hat wenigstens Priestley zu unsterblichen, ewig bleibenden Entdeckungen nach seinen eigenen Versicherungen geleitet; ob durch Dumas' Theorie etwas ewig Bleibendes gefunden worden ist, wage ich nicht zu behaupten. Welche Summe von Geist und Scharfsinn verschwendet wurde, um diese Theorie zu begründen, um sie dann zu widerlegen, das entzieht sich jeder Berechnung. In dieser Hinsicht hat sie entschieden schädlich gewirkt.

Was nun Dumas' Aethertheorie anbetrifft, worauf er sich hier etwas zu Gute thut, so war sie schon ein paar Jahre früher von Liebig ihrer ganzen Grundlage und Ausdehnung nach widerlegt worden. Im Uebrigen lässt sich darauf vollkommen das anwenden, was Liebig am Schlusse seiner berühmten Kritik der Theorie der organischen Verbindungen von Laurent sagt:

„Es ist eben der Fluch, der auf einer falschen Ansicht liegt, dass sie in sich selbst den Keim zu immer neuen Irrthümern trägt, die sie als Missgeburten zur Welt bringt, als Krüppel und elende Wesen, welche sterben, sobald man sie der gesunden Luft aussetzt. Oeffnen wir unsere Thür einem einzigen dieser Geschöpfe, wer giebt uns ein Recht, sie den

anderen zu schliessen, die von ihm ihr Bestehen, ihr Leben erhielten?“²⁰⁾.

Trotz dieser kräftigen Verwahrung ist die Thür doch geöffnet worden!

Ich bin damit am Schluss meiner Betrachtungen über Dumas angelangt; ich hoffe, dass es mir gelungen ist, meine Ansicht genügend begründet zu haben; sollte dieselbe an manchen Punkten hart erscheinen: mein Fehler allein ist das nicht; es ist das, wie ich glaube, die natürliche Reaction, deren man sich eben nicht vollständig entäussern kann, gegen ein Verfahren, wie es von Dumas und Wurtz in die Wissenschaft eingeführt wurde.

In einer anderen Abhandlung werde ich darlegen, was besonnene Forscher über die Substitutionserscheinungen gedacht haben; am Schluss derselben hoffe ich den Nachweis zu führen, dass durch Deutung des Molecularbegriffes im strengen Sinne der elektrochemischen Theorie die Substitutionserscheinungen keineswegs unvereinbar mit derselben sind.

Bemerkungen.

¹⁾ Adolph Wurtz: Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit. Deutsch herausgegeben von Alphons Oppenheim. S. 59.

²⁾ Vergleiche hierüber Kopp: Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit. S. 603. Der geschichtskundige, unpartheiische Franzose Wurtz dagegen behauptet: „Die wichtigsten Entdeckungen Dumas' rühren aus dem Jahre 1834 her. Er studirte in dieser Zeit die Wirkung des Chlors auf verschiedene organische Substanzen. Der Gegenstand war beinahe neu; man kannte darüber bis dahin nur eine Beobachtung Gay-Lussac's, welcher bei einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf das Wachs beobachtet hatte, dass dieses Wasserstoff verliert und für jedes austretende Volum Wasserstoff ein Volum Chlor aufnimmt.“ l. c. S. 57. Nur eine Beobachtung Gay-Lussac's lag vor! Natürlich: Gay-Lussac war ja ein französischer Chemiker. Es wäre Pflicht des deutschen Uebersetzers gewesen, solchen Anmaassungen mit entsprechenden Randglossen entgegenzutreten; derselbe scheint aber durch Aufnahme französischer Ideen sein deutsches, kritisches Verständniss verloren zu haben.

Indess fehlt in der Darstellung der Geschichte der Substitution auch Ladenburg, der sonst immer, soweit es bei seiner Richtung möglich ist, der löblichsten Objectivität sich befleissigt. Er sagt hierüber: „Ein solcher Angriff gegen das elektrochemische System entstand aber jetzt aus einer Reihe von Thatsachen, die alle auf französischem Boden entdeckt wurden. Gay-Lussac hatte die Beobachtung gemacht, dass beim Bleichen des Wachses durch Chlor für jedes austretende Volum Wasserstoff ein gleiches Volum Chlor aufgenommen wird. Dumas kam zu demselben Resultat bei der Behandlung des Terpentins mit Chlor“ u. s. w. Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte etc. S. 148.

Die französische Ausgabe der Schrift von Wurtz trägt bekanntlich an der Spitze die Worte: *La chimie est une science française: elle fut constitué par Lavoisier d'immortelle mémoire.* Dieser anmaassende Satz wurde von Volhard ausführlichst und gründlichst widerlegt: Jacob Volhard: Die Begründung der Chemie durch Lavoisier. Journal für praktische Chemie und Separatabdruck 1870.

³⁾ Dass es Dumas dabei nicht verschmäht hat, auf kleinliche, egoistische Motive zu speculiren, beweist folgender Vorfall. Dumas theilte Ampère seine Ideen über Substitutionen mit. Ampère antwortete ihm: Mein Freund, ich beklage Sie; Sie werden Arbeit für Ihr ganzes Leben finden. Dumas bemerkt hierzu: „Diese Prophezeiung würde wahr geworden sein, wenn nicht so viele erhabene Geister dem Substitutionsgesetz, indem sie sich seiner bemächtigten, einen Aufschwung gegeben hätten, der meinen Antheil an der Arbeit sehr wenig nothwendig machte.“ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 36, S. 231. Das heisst doch wohl auf gut Deutsch: Interessirt Euch für meine Ideen und Ihr seid erhabene Köpfe, aber Ihr seid es — *ad majorem D. gloriam!*

⁴⁾ Wurtz l. c. S. 56.

⁵⁾ Wurtz l. c. S. 58. Das Malheur, ein Gesetz dort zu entdecken, wo es nicht zu finden ist, oder, um sich euphemistisch auszudrücken, wo es nicht in voller Klarheit zur Wirkung kommt, haben nach Dumas noch verschiedene andere moderne Chemiker gehabt.

⁶⁾ Dieses und Folgendes: Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 33. S. 259 bis 300.

⁷⁾ Ibidem S. 301.

⁸⁾ Ibidem S. 302.

⁹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 36, S. 228 u. f.

¹⁰⁾ Lange, Geschichte des Materialismus und Kritik seiner Bedeutung in der Gegenwart. Iserlohn, 1866. S. 335.

¹¹⁾ Friedrich Mohr: Mechanische Theorie der chemischen Affinität und die neuere Chemie. Braunschweig, 1868. S. VII. Dieses Werk, welches reich ist an neuen, mitunter sehr geistvollen und tiefen Ideen, ohne die Grundlagen der Chemie anzutasten, erfährt noch immer nicht die gebührende Schätzung; es hat während seines neunjährigen Bestehens nicht einmal eine zweite Auflage erlebt; während Lehrbücher der modernen Chemie, Einleitungen in dieselbe u. s. w. in derselben Zeit fünf

und sechs Auflagen erfahren haben. Dies ist allerdings nichts Ueerraschendes; wahre und wirklich neue Ideen haben zu allen Zeiten und in allen Wissenschaften schwer nur Eingang gefunden; und der Chemie der Mode ist es am wenigsten zu verargen, wenn sie ein Werk, welches nicht nach ihrer Schablone zugeschnitten ist, auch nicht anerkennt. Dem Verfasser hat sie damit auch keine Kränkung zugefügt; sagt er ja selbst: „Jeder, der einen Antheil an der Schätzung seiner Zeitgenossen geniessen will, muss sich mehr oder weniger den Ansichten derselben anbequemen und das zu leisten suchen, was gerade für wichtig und gross gehalten wird Ich habe keine Aussicht und keine Absicht, durch das vorliegende Werk mir jenen Antheil von Schätzung zu erwerben, auf den ich keinen Werth lege.“

¹²⁾ Lange's Scharfblick ist dieser Uebelstand nicht entgangen und er macht hierüber folgende beherzigungswerthe Bemerkungen: „Nächst der Verachtung der Philosophie ist ein materialistischer Zug in dem ungeschichtlichen Sinn zu finden, welcher sich mit unserer exacten Forschung so häufig verbindet. Heutzutage versteht man oft unter geschichtlicher Auffassung die conservative. Dies kommt theils daher, dass sich die Wissenschaft oft für Geld und Ehren dazu missbrauchen liess, überlebte Mächte zu stützen und dem Raubinteresse zu dienen durch Hinweis auf vergangene Herrlichkeiten und historischen Erwerb gemeinschädlicher Rechte. Die Naturforschung kann hierzu nicht leicht missbraucht werden. Vielleicht hat auch die beständige Nöthigung zur Entsagung, welche die exacte Forschung mit sich bringt, etwas Charakterstärkendes. Von dieser Seite betrachtet könnte den Naturforschern ihr unhistorischer Sinn nur zum Lobe gereichen.“

„Die Kehrseite der Sache ist, dass der Mangel einer geschichtlichen Auffassung den Faden des Fortschrittes im Grossen unterbricht; dass kleinliche Gesichtspunkte sich des Ganges der Untersuchung bemächtigen“ u. s. w., s. S. 94 dieser Schrift.

„Geschichte und Kritik sind oft eines und dasselbe.“ Lange l. c. S. 335.

Ganz in demselben Sinne spricht sich Zöllner aus, ja sein Werk hat sich zum Theil die Aufgabe gestellt, diese Behauptung ad oculus zu demonstrieren; so sagt er z. B.: „Die bewusste Continuität in der Geistesarbeit und die damit verbundene Entwicklung eines starken wissenschaftlichen Gewissens ist der Lebensnerv für jede Blüthe und jeden Fortschritt in der Wissenschaft. Ist dieser Nerv einmal verletzt oder gar zerschnitten, so treibt der stolze Bau vergangener Zeiten, gleich einem Schiff ohne Steuer, haltlos auf dem Meere herum. Von den Wellen geschaukelt, bald hoch emporsteigend und dann wieder sinkend, zeigt es uns im Glanze der scheidenden Sonne bald diese, bald jene Seite.“ Johann Carl Friedrich Zöllner: Ueber die Natur der Kometen. II. Auflage. Leipzig, 1872. Wilhelm Engelmann. S. LVI.

¹³⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 33, S. 300.

¹⁴⁾ Ludwig Feuerbach: Gesammelte Werke. Bd. 7, S. 33.

Rau, Grundlage der modernen Chemie.

¹⁵⁾ Die Philosophie der Chemie. Vorlesungen gehalten im Collège de France von J. Dumas. Gesammelt von Bineau und in das Deutsche übertragen von C. Rammelsberg. Berlin, 1839. S. 376.

¹⁶⁾ Wurtz l. c. S. 36.

¹⁷⁾ Zöllner l. c. S. 233.

¹⁸⁾ Handbuch der angewandten Chemie von J. Dumas. Aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von Gottl. Alex. und Friedrich Engelhart. Bd. V, S. 97 bis 101.

¹⁹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 33, S. 289.

²⁰⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 25, S. 31.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Neues Handwörterbuch der Chemie.

Auf Grundlage

des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling
herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie

und unter Mitwirkung von

Bunsen, Fittig, Fresenius, v. Gorup-Besanez, Hofmann,
Kekulé, Kolbe, Kopp, Wichelhaus u. a. Gelehrten

bearbeitet und redigirt von

Dr. Hermann v. Fehling,

Professor der Chemie in Stuttgart.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Royal-8. geh.

Der Umfang des Werkes ist auf sechs Bände berechnet, von welchen ein jeder in
10 bis 12 Lieferungen erscheinen wird.

Erschienen ist: Erster Band complet in dreizehn Lieferungen.

Preis 31 Mark 20 Pf.

Zweiter Band. Erste bis zehnte Lieferung. Preis à Lieferung 2 M. 40 Pf.

Die Lagerung der Atome im Raume

von

Dr. J. H. van 't Hoff.

Nach

des Verfassers Broschüre „La chimie dans l'espace“

deutsch bearbeitet

von

Dr. F. Herrmann,

Assistenten am landwirthschaftlichen Institute der Universität zu Heidelberg.

Nebst einem Vorwort

von

Dr. Johannes Wislicenus,

Professor der Chemie an der Universität
zu Würzburg.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Preis 2 Mark.

V o r t r ä g e

über die

Entwicklungsgeschichte der Chemie

in den

letzten hundert Jahren

von

Dr. A. Ladenburg,

o. Professor der Chemie an der Universität zu Kiel.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 5 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Von

H. E. Roscoe und C. Schorlemmer,

Professoren der Chemie an Owens College.

Erster Band. Nichtmetalle.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.

Preis 12 Mark.

T h e o r i e

der

a r o m a t i s c h e n V e r b i n d u n g e n .

Von

Dr. A. Ladenburg,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Kiel.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Mark.

Beiträge zur Geschichte der Chemie.

Von

Hermann Kopp.

Mit einer Tafel. gr. 8. geh. Erstes, zweites und drittes Stück.

Preis zusammen 30 Mark.

Die anorganische Chemie

auf

Grundlage methodisch geordneter Versuche

für den

Unterricht an höheren Lehranstalten und zur Selbstbelehrung

von

Dr. J. Loth,

weil. Director der Realschule erster Ordnung zu Ruhrort.

gr. 8. geh. Preis 4 Mark.

Lehrbuch der chemischen Technologie,

zum Unterricht und Selbststudium

von

Dr. Friedrich Knapp,

Professor der angewandten Chemie am Polytechnicum zu Braunschweig.

Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage.

In drei Bänden.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

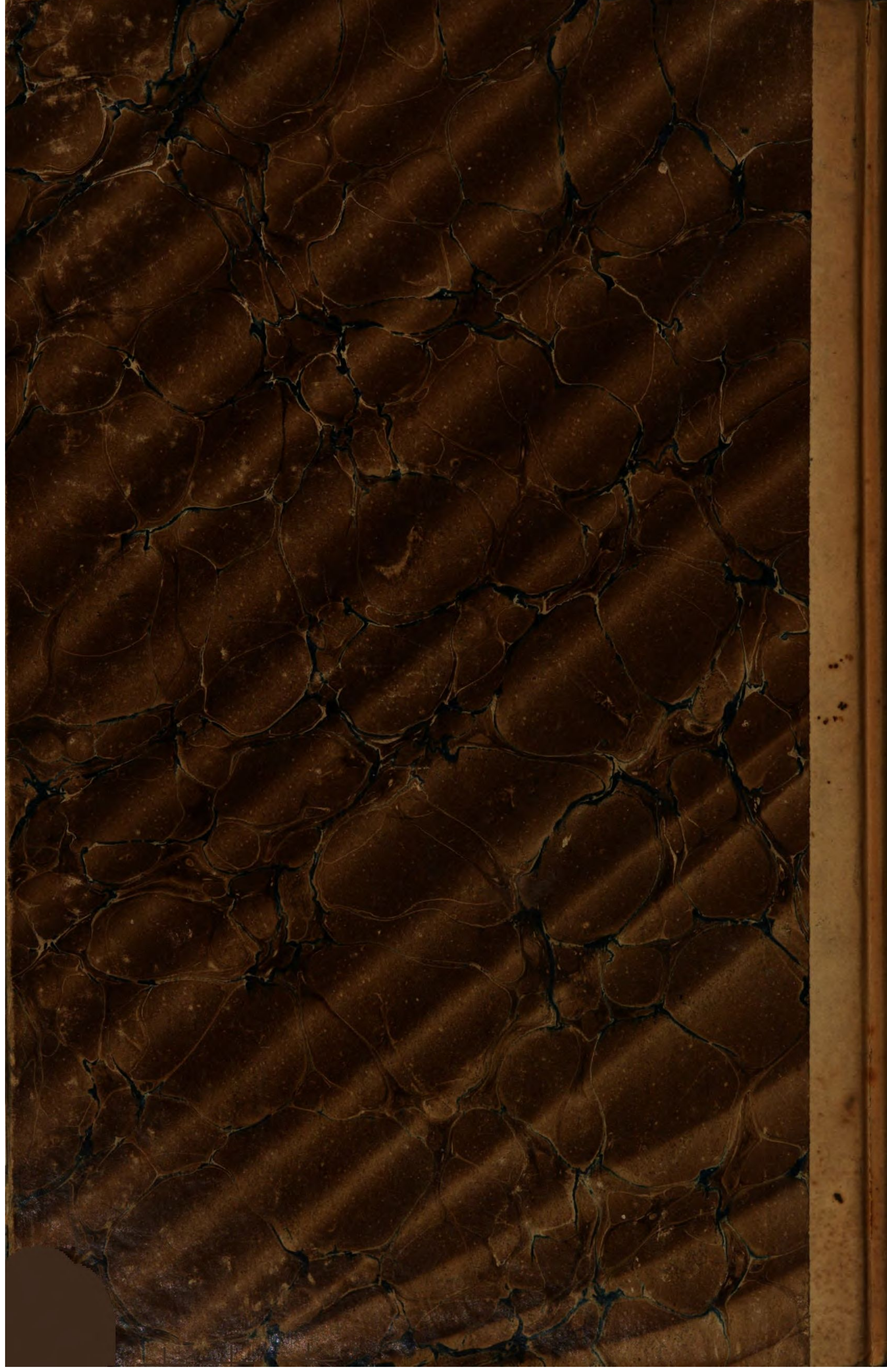
gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

Erschienen ist: Erster Band. Erste Abtheilung. Preis 9 Mark.

Zweite Abtheilung (in 4 Lieferungen). Preis 12 Mark.

Zweiter Band. Erste Abtheilung. Erste Lieferung. Preis 4 Mark.

Zweite Lieferung. Preis 4 Mark.



Rau, Albrecht

Die Theorien der modernen Chemie

Bd.: 1

Braunschweig 1877

Chem. 252 nl-1

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11356015-5